Dieter Brodalla

Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen bei tiefen Temperaturen

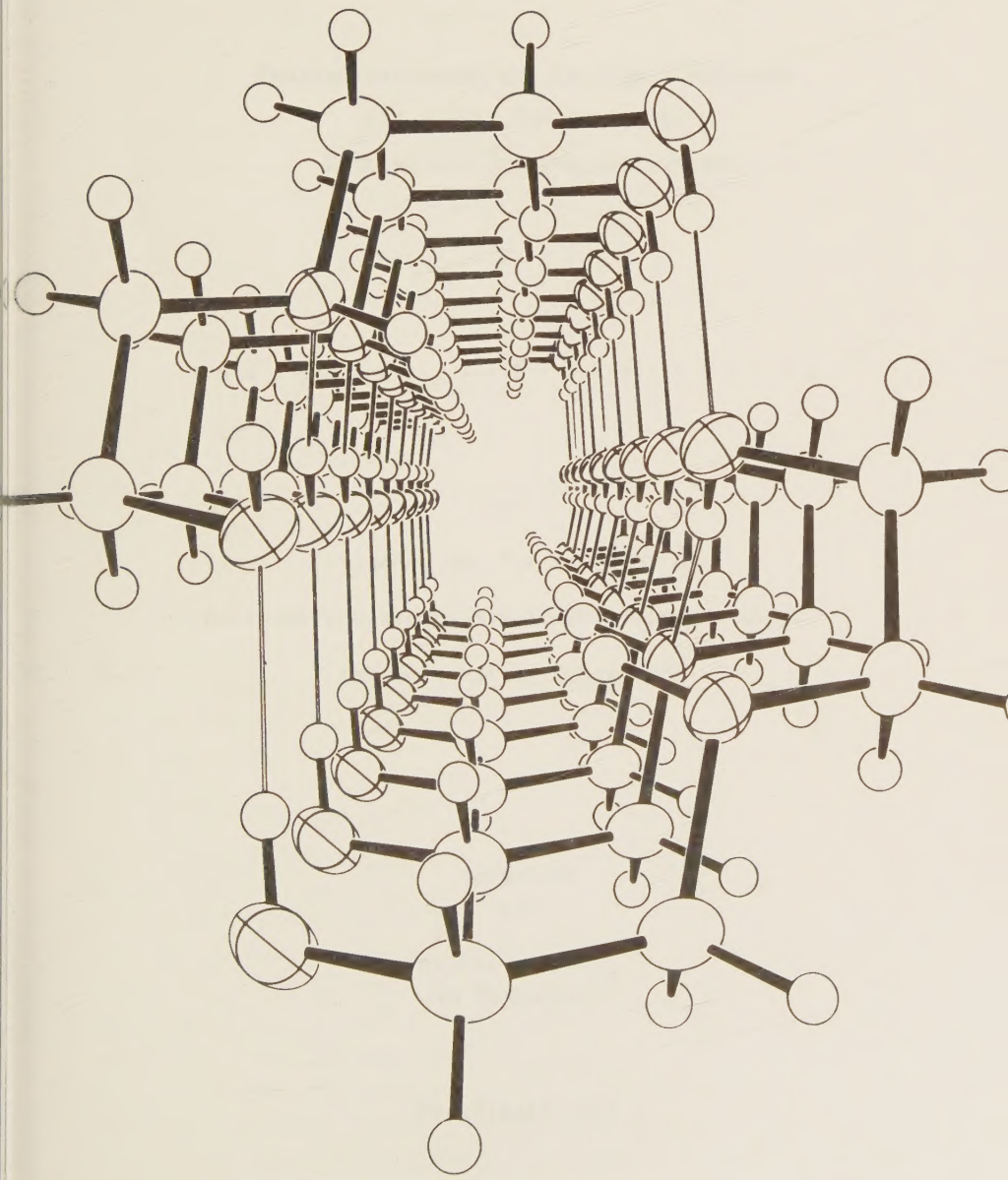
SYSTEME MIT SCHWEFELWASSERSTOFF

Diss. Düsseldorf
1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543915_0042



Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen bei tiefen Temperaturen: Systeme mit Schwefelwasserstoff

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt

von

Dieter Brodalla

aus Düsseldorf

Düsseldorf 1983

Referent: Prof. Dr. D. Mootz

Korreferent: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1983

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

2. APPARATIVE ENTWICKLUNGEN 2
2.1 Differenz-Thermoanalyse 2
2.1.1 Programmierbare Heiz-/Kühleinrichtung 3
2.1.2 DTA-Meßkopf 5
2.1.3 Ultraschallanwendung bei DTA 9
2.2 Einkristallzucht mittels fokussierter Strahlung 12
2.3 Sonstiges 17

3. UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND EXPERIMENTELLES 18
3.1 Ausgangssubstanzen 18
3.2 Meßprobenpräparation 18
3.3 Ermittlung der Phasenbeziehungen 20
3.4 Einkristallzucht 21
3.5 Diffraktometrie 24

4. PHASENBEZIEHUNGEN 26
4.1 Systemauswahl 26
4.2 Ergebnisse der Systemuntersuchungen 30
4.2.1 Systeme mit ionischen Sulfiden 30
4.2.1.1 Metallsulfide 31
4.2.1.1.1 Das System $Na_2S(NaHS)-H_2S$ 31
4.2.1.1.2 Das System $Al_2S_3-H_2S$ 31
4.2.1.1.3 Das System $Na_2S_4-H_2S$ 33
4.2.1.1.4 Das System NH_4HS-H_2S 34
4.2.1.2 Sulfide von Stickstoffbasen 34
4.2.1.2.1 Das System $(CH_3)_4NHS-H_2S$ 34
4.2.1.2.2 Das System Ethanolamin-H_2S 37
4.2.1.2.3 Das System Diethanolamin-H_2S 37
4.2.1.2.4 Das System Triethanolamin-H_2S 37
4.2.1.2.5 Das System Pyridin-H_2S 38
4.2.1.3 Zusammenfassende Betrachtungen 40
4.2.2 Systeme mit kovalenten Sulfiden 42

4.2.1.1 Kovalente anorganische Sulfide 43
4.2.2.1.1 Das System B_2S_3-H_2S 43
4.2.2.1.2 Das System CS_2-H_2S 46
4.2.2.1.3 Das System SiS_2-H_2S 50
4.2.2.1.4 Das System P_4S_{10}-H_2S 51
4.2.2.1.5 Das System S_8-H_2S 55
4.2.2.2 Organische Sulfide 56
4.2.2.2.1 Das System Thiophenol-H_2S 56
4.2.2.2.2 Das System Tetramethylthioharnstoff-H_2S 57
4.2.2.2.3 Das System Dimethylthioformamid-H_2S 58
4.2.2.2.4 Das System Tetrahydrothiophen-H_2S 59
4.2.2.2.5 Das System Thiophen-H_2S 59
4.2.2.3 Zusammenfassende Betrachtungen 61
4.2.3 Systeme mit nichtsulfidischen Komponenten 62
4.2.3.1 Technische Absorbentien für H_2S 63
4.2.3.1.1 Das System Sulfolan-H_2S 63
4.2.3.1.2 Das System N-Methylpyrrolidon-H_2S 65
4.2.3.2 Oxo- und Hydroxoverbindungen 65
4.2.3.2.1 Das System H_2O-H_2S 66
4.2.3.2.2 Das System Methanol-H_2S 68
4.2.3.2.3 Das System Phenol-H_2S 68
4.2.3.3 Starke Säuren 70
4.2.3.3.1 Das System $AlCl_3$-H_2S 71
4.2.3.4 Zusammenfassende Betrachtungen 72
4.3 Diskussion und Ausblick 75

5. S(-H)···S-WECHSELWIRKUNGEN 84
5.1 Nachweis 85
5.2 Abstandskriterien 86
5.3 Neues Kriterium 88
5.4 Stärke 91
5.5 Geometrie 93
5.6 Konkurrenz 94
5.7 Ein Konkurrenzfall: H_2S 96
5.8 Besonderheiten 98
5.9 Zusammenfassende Betrachtungen 101

6. KRISTALLSTRUKTURANALYSEN 103
6.1 Rechenschritte zur Kristallstrukturanalyse 104
6.2 Allgemeines zu Tabellen und Abbildungen 108
6.3 Ammonium- und Tetramethylammoniumhydrogensulfid 109
6.3.1 Die Struktur von Ammoniumhydrogensulfid 109
6.3.1.1 Beschreibung und Diskussion 110
6.3.2 Die Struktur von Tetramethylammonium-hydrogensulfid 112
6.3.2.1 Beschreibung und Diskussion 113
6.3.3 Isotypiebeziehungen 115
6.4 Ethanolamine 121
6.4.1 Die Struktur von Ethanolamin 121
6.4.1.1 Beschreibung und Diskussion 122
6.4.2 Die Struktur von Diethanolamin 125
6.4.2.1 Beschreibung und Diskussion 127
6.4.3 Die Struktur von Triethanolamin 130
6.4.3.1 Beschreibung und Diskussion 130
6.4.4 Vergleichende Diskussion der Strukturen 133
6.4.5 Die Struktur von Salzen des Triethanolamins: Triethanolammoniumhydrogensulfid und -chlorid 136
6.4.5.1 Beschreibung und Diskussion 139
6.5 Organische Thioverbindungen 142
6.5.1 Die Struktur von Thiophenol 142
6.5.1.1 Beschreibung und Diskussion 145
6.5.1.2 Vergleiche zu Strukturen mit Phenolmolekülen 146
6.5.1.3 Die Struktur von $12C_6H_5OH \cdot 4H_2S$ 147
6.5.2 Die Struktur von Tetramethylthioharnstoff 150
6.5.2.1 Beschreibung und Diskussion 152
6.6 Thiosäuren 154
6.6.1 Die Struktur der Methathioborsäure 154
6.6.1.1 Beschreibung und Diskussion 157
6.6.2 Die Struktur von $H[AlCl_3SH]$ 162
6.6.2.1 Beschreibung und Diskussion 163
6.6.2.2 Untersuchungen zur Phase $AlCl_3 \cdot 3H_2S$ 166
6.7 CO_2-isostere Verbindungen 168
6.7.1 Vergleichende Betrachtungen 170

6.7.2 Die Struktur von Allen 171
6.7.2.1 Beschreibung und Diskussion 173
6.7.3 Die Struktur von CSSe und CSe_2 175
6.7.3.1 Beschreibung und Diskussion 176

7. ZUSAMMENFASSUNG 182

8. LITERATURVERZEICHNIS 184

9. ANHANG 202
9.1 Liste der benutzten EDV-Programme 202
9.2 Tabellen der Strukturamplituden 203

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Schwefelwasserstoff ist Bestandteil vieler Erdgase und technischer Gasgemische. In großtechnischen Verfahren werden diese Gase in Kontakt mit sehr unterschiedlichen Substanzen einer Reihe verschiedenartiger Absorptions- und Adsorptionsprozesse - auch bei tiefen Temperaturen - unterworfen. Über in solchen Systemen mögliche Verbindungen und die Art ihrer Bildung liegen nur sehr vereinzelt sichere Erkenntnisse vor.

Phasengleichgewichte fest-flüssig in Systemen mit Schwefelwasserstoff als Komponente sind noch weitgehend unerforscht. Frühere Einzeluntersuchungen blieben meist unvollständig und sind oft widersprüchlich in ihren Ergebnissen. Obwohl die S-H-Gruppe in biologischer, organischer und anorganischer Materie weit verbreitet ist, ist auch die Frage der S-H···S-Wasserstoffbrückenbindung und ihre Bedeutung für die Struktur von Festkörpern noch wenig geklärt.

Daher sollten quasibinäre Systeme mit Schwefelwasserstoff im Hinblick auf die Art und Vielfalt der auftretenden Phasen untersucht werden. Analysen der Kristallstrukturen von Verbindungsphasen und Randkomponenten sollten zur Aufklärung der Wechselwirkungen, die Schwefelwasserstoff zu anderen Molekülen ausbildet, beitragen. Durch systematische Variation von Molekülparametern der anderen Komponenten in diesen Systemen sollten Erkenntnisse über energetische und geometrische Zusammenhänge gewonnen werden.

Apparative Entwicklungen zur Tieftemperaturtechnik waren erforderlich, um die Handhabung und Charakterisierung kondensierter Gase und anderer tiefschmelzender Verbindungen durch Reaktionssteuerung und physikalisch-chemische Messungen zu ermöglichen.

2. APPARATIVE ENTWICKLUNGEN

Eine Voraussetzung für die Durchführung des Forschungsvorhabens waren geeignete Apparaturen. Insbesondere fehlte zunächst eine Differenz-Thermoanalysenanlage, die für den Tieftemperaturbereich verwendbar ist. Auch für die Meßprobenpräparation, Gasdosiertechnik und Handhabung der Substanzen bei tiefen Temperaturen mußten Verfahren erprobt und gefunden werden.

Zur Strukturaufklärung sollte die Zucht von Einkristallen tiefschmelzender Verbindungen direkt auf dem Diffraktometer erfolgen. Hier zeigte sich, daß für die dünnwandigen Glaskapillaren, besonders wenn sie durch einkondensierte Gase druckbelastet sind, eine Methode wünschenswert ist, bei der die Heizquelle nicht sehr nah an die aufwendig präparierte Probe gebracht werden muß, um auf diese Weise Bruchgefahr auszuschalten.

Die einzelnen Verfahren wurden auf flüssigen Stickstoff als Kältequelle und Stickstoffgas als Kältemedium abgestellt.

2.1 DIFFERENZ-THERMOANALYSE

Ausgehend von einer mit dem MAX-PLANCK-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, erarbeiteten Konzeption (GMELIN, 1980), mußten DTA-Apparaturen entwickelt werden, die für Messungen bei tiefen Temperaturen (bis -196°C) geeignet sind, druckfeste Probengefäße zulassen und eine ausreichende Meßempfindlichkeit aufweisen. Dabei wurde auch eine möglichst einfache Konstruktion und Handhabung angestrebt.

2.1.1 PROGRAMMIERBARE HEIZ-/KÜHLEINRICHTUNG

Bei der Differenzthermoanalyse werden Phasenumwandlungen mit Hilfe von Thermofühlern registriert, wobei die Temperatur der Probe im Vergleich zu einer Referenz gemessen wird, während beide einem möglichst linearen Temperaturprogramm ausgesetzt werden. Hierfür wurde eine programmierbare kombinierte Heiz-/Kühleinrichtung entwickelt, die in Abb. 2.1 dargestellt ist:

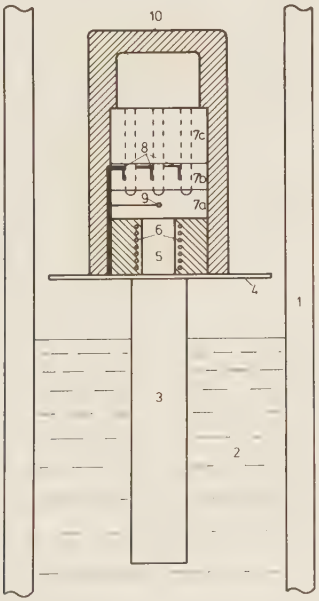


Abb. 2.1: Kombinierte Heiz/Kühleinrichtung für die Differenzthermoanalyse im Tieftemperaturbereich:
(1) DEWAR-Gefäß, (2) flüssiger Stickstoff, (3) Kühlstab (Cu, Al), (4) Montageplatte, (5) heizbarer Metallstab, (6) Heizwicklung, (7a - c) DTA-Meßkopf, (8) Thermoelemente/ Temperaturabgriff, (9) Thermoelement für Temperaturprogrammsteuerung, (10) Isolationshaube aus Polyurethanschaum.

In einem hohen DEWAR-Gefäß (1) taucht ein Metallstab (3) in flüssigen Stickstoff (2) als Kältequelle. Dieser Kühlstab (3) ist mit einem weiteren Metallstab (5), der eine Heizwicklung (6) trägt, verbunden. Durch einen entsprechend geregelten Heizstrom kann ein darüber angebrachter DTA-Meßkopf (7) auf eine bestimmte Temperatur gebracht bzw. dem Meßkopf ein definiertes Temperaturprogramm aufgeprägt werden.

Heiz- und Kühlstab sollten aus gut wärmeleitenden Metallen (z.B. Al, Cu) bestehen, um den Temperaturgradienten über die Stablänge möglichst gering zu halten. Der Kühlstab, der zylindrisch oder kegelförmig ausgebildet sein kann, sollte einen ausreichend großen Querschnitt aufweisen, damit Schwankungen im Pegelstand des flüssigen Stickstoffs das Temperaturprogramm nicht stören. Der durch die Abfallwärme verdampfende Stickstoff erzeugt eine trockene Atmosphäre, die Eisbildung auf dem DTA-Meßkopf sicher verhindert.

Heiz- und Kühlstab werden zweckmäßigerweise über ein Metallstück verbunden, das nach Querschnitt und Material eine geringere Wärmeleitfähigkeit aufweist (siehe Abb. 2.2, Nr. 2). Die Wärmeleitfähigkeit dieses "Wärmefilters" wird so gewählt, daß eine gewünschte Abkühlrate des DTA-Meßkopfes ermöglicht wird, bei der Aufheizung jedoch nicht zuviel Stickstoff durch Abfallwärme verdampft.

Der DTA-Meßkopf (7) ist auf der Heiz-/Kühleinrichtung auswechselbar angeordnet. Je nach Meßprobengröße und Ampullenart kann ein entsprechend modifizierter Meßkopf eingesetzt werden. Das System - Kühlstab mit Meßkopf - ist an einer Stativhalterung höhenverstellbar befestigt. Das DEWAR-Gefäß sollte eine ausreichende Höhe haben, damit das gesamte System, z.B. zum Abschrecken der Proben, in den flüssigen Stickstoff eingetaucht werden kann.

Zur Stromversorgung wurden Steuer- und Regeleinheiten (Teil der Abb. 2.4) gebaut: stetige Temperaturregler mit variablem Sollwert und elektronischem Leistungsteil (SCHAEFER, 1981). Damit ist eine Vermessung der Proben sowohl in Aufheiz- (variabel bis 10°C/min) als auch in Abkühlphase möglich.

2.1.2 DTA-MESSKOPF

Für die notwendigerweise druckfesten Meßampullen mußte der eigentliche DTA-Meßkopf, d.h. der Ort der Probentemperierung mit Abgriff für die Temperaturmessungen, so konstruiert werden, daß er für die Problemstellung eine ausreichende Empfindlichkeit aufweist. Es wurde eine Reihe verschiedener Bauprinzipien und Ausführungen getestet.

Die bisher am besten geeignete Konstruktion und damit der derzeitige Stand der Entwicklung ist der folgende Aufbau (Abb. 2.2 und Abb. 2.3):

Die Ampullen sind an einem Metallzylinder angebracht, von dem sie das Temperaturprogramm aufnehmen. Der Metallzylinder besteht aus einem Innenstab (4) aus Kupfer (beste Wärmeleitfähigkeit), über den ein Becher (5) aus Aluminium (höhere Wärmekapazität, damit Kleinhaltung von Temperaturgradienten in der Vertikalen) gestülpt ist. Wichtig ist, daß der Becher abgenommen werden kann, damit die Proben durch Eintauchen des Meßkopfes in den flüssigen Stickstoff schnell (also ohne Kontakt zu einer großen Metallmasse) abgekühlt (abgeschreckt) werden können, um so besonders bei heterogenen Systemen Erstarrung in feinverteiltem Zustand zu erzielen.

Der Temperaturabgriff erfolgt über Clips (7) aus vergoldetem Silberblech, in die Mantelthermoelemente (8) eingelassen sind. Der Wärmefluß erfolgt dabei vom Metallzylinder durch die Proben zum Temperaturabgriff bzw. Thermoelement.

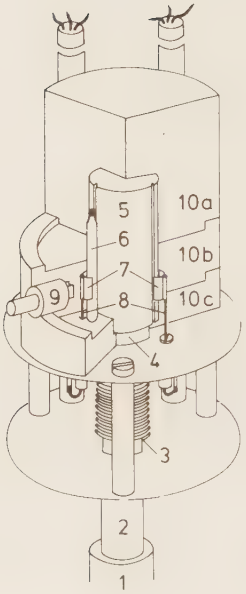
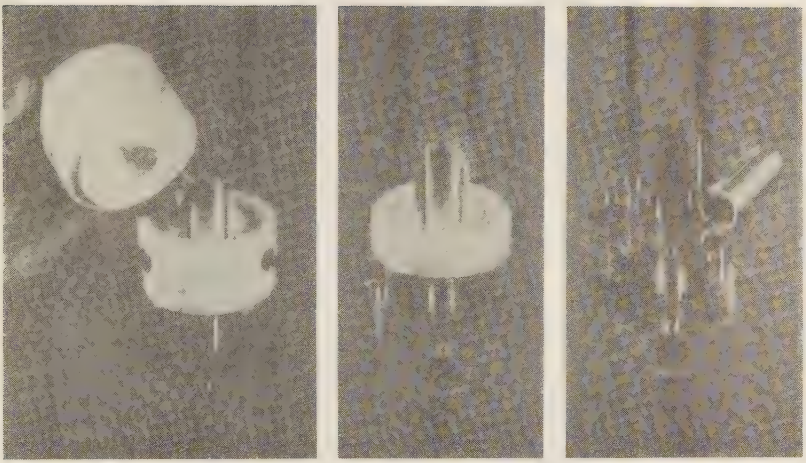


Abb. 2.2: DTA-Meßkopf für den Tieftemperaturbereich: (1) Kühlstab, (2) Wärmefilter, (3) Heizstab mit Heizwicklung, (4) Kupfer-Innenstab, (5) Aluminium-Becher, (6) Meßampulle, (7) Temperaturabgriff, (8) Thermoelement, (9) Spindeltrieb, (10a - c) Isolation aus Polyurethanschaum.

Ein gleichmäßiges Anliegen der Meßampullen an dem Metallzylinder und der Thermoclips an den Meßampullen wird jeweils durch einen Spindeltrieb (9) erreicht.

Das System ist von einem speziellen tieftemperaturgeeigneten Polyrethan-Integralschaum isolierend umgeben (DESMODUR und BAYTHERM-Versuchsprodukte, Firma BAYER AG, Leverkusen;



a b c

Abb. 2.3: DTA-Meßkopf für den Tieftemperaturbereich nach Abb. 2.2
a) obere Isolationshaube zum Auswechseln der Ampullen abgenommen
b) mittlerer Teil der Isolation abgehoben
c) Aluminium-Becher vom Kupfer-Innenstab entfernt.

Klebeverbindungen: MACROPLAST-Typen, Firma HENKEL KGaA, Düsseldorf). Diese Isolationshaube (10) kann zum Be- und Entladen des Meßkopfes in Teilen abgenommen werden.

Energieumsätze im Bereich 0,1 Joule bewirken bereits signifikante ΔT-Effekte, die ohne zusätzliche elektronische Verstärkung bei direktem Anschluß der Thermoelemente an einen mV-Schreiber (Meßbereich 0,5 mV) registriert werden können.

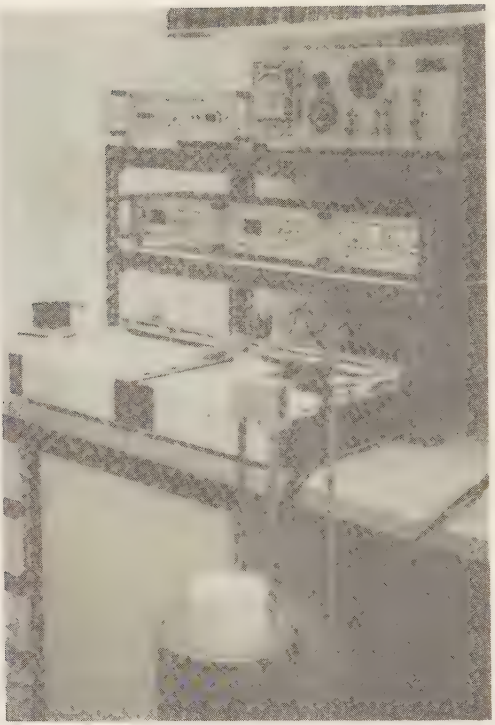


Abb. 2.4: Eine der Anlagen zur Differenzthermoanalyse: (unten) Dewargefäß und Stativhalterung für den Meßkopf, (Mitte) mV-Schreiber mit automatischer Gegenspannung und Gleichspannungsverstärkern, (oben rechts) Steuer- und Regeleinheit.

Als sehr zweckmäßig hat sich erwiesen, Temperaturabgriffe für drei Ampullen in den Meßkopf zu integrieren. Das bietet neben einer rationellen Bearbeitung einer Meßserie (zwei Meßproben, eine Referenz) auch die Möglichkeit, eine Standardsubstanz zur Eichung (je eine Meß- und Eichstandardprobe sowie eine Referenz) gleichzeitig zu vermessen.

Ein vollständiger Meßstand für die Differenzthermoanalyse ist in Abb. 2.4 dargestellt.

2.1.3 ULTRASCHALLANWENDUNG BEI DTA

Ein grundsätzliches Problem der Systemuntersuchungen mittels der Differenz-Thermoanalyse - insbesondere bei tiefen Temperaturen - liegt in der notwendigen, aber oft behinderten Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts:

- Bei einer Vielzahl der untersuchten Systeme tritt extreme Glasbildung auf.
- Heterogene fest/flüssig-Gemische sind in engen Probengefäßen nur schwer innig zu vermengen.
- Die Ausbildung definierter stabiler Phasen kann kinetisch stark gehemmt sein.
- Insbesondere können Systeme mit Verbindungsbildung besonders aufgrund von Knüpfung neuer kovalenter Bindungen nicht durch einfache Mischung der Randkomponenten vermessen werden.

Einige der für die gewählte Thematik wichtigen Systeme konnten wegen der vorgenannten Ursachen nicht oder noch nicht vollständig untersucht werden.

Bei "normalen" Systemuntersuchungen mittels DTA können einige dieser Probleme durch sog. Tempern der Proben bei möglichst hohen Temperaturen (z.B. Diffusion im Festkörper) vermieden werden. Bei den hier notwendigen tiefen Temperaturen ist jedoch in vielen Fällen die thermische Molekularbewegung oder die Thermodiffusion zu gering, um in einem praktisch vertretbaren Zeitraum eine Gleichgewichtseinstellung allein durch Tempern erzielen zu können.

Zur Förderung dieser Gleichgewichtseinstellung bzw. wenigstens primär der Feinverteilung der Phasen in heterogenen Proben ergab sich die Idee, den DTA-Meßkopf mit einer Ultraschallquelle zu koppeln und so DTA-Messungen bei gleichzeitiger Ultraschallüberlagerung durchzuführen. Aufgrund der bekannten Fachkompetenz auf dem Gebiet der Ultraschalltechnologie wurden zwecks Bau eines geeigneten Ultraschallwandlers erste Kontakte mit Prof. Dr. Ing. H.-A. CROSTACK, Universität Dortmund, Abteilung Maschinenbau, aufgenommen. Als Ergebnis einer ersten Zusammenarbeit wurde ein Funktionsmuster erstellt, das bei kurzen Tests (diese konnten zunächst nur mit Geräten anderer Arbeitskreise - Oszillograph, Frequenzgeber, Leistungsverstärker - durchgeführt werden, die zum Teil nur kurzzeitig zur Verfügung standen) zeigte, daß eine derartige Entwicklung vielversprechende Resultate liefern kann. Durch die gezielte Einstrahlung von Ultraschall geeigneter Frequenz und Intensität in die Meßproben sollten bei der Differenz-Thermoanalyse kinetische Hemmungen aufhebbar, damit metastabile Phasen bzw. Glasbildung vermeidbar und eine gleichmäßigere Durchmischung erzielbar sein.

Es ist abzusehen, daß die Ultraschallkopplung bzw. die gezielte Übertragung auf den Ampulleninhalt nur durch Optimierung des gesamten Resonanzsystems erreicht werden und nur eine solche zu grundlegenden Erkenntnissen für eine praxisgerechte Konstruktion führen kann. Dazu kann u.a. noch der Einsatz holographischer Messungen erforderlich werden.

In Abb. 2.5 ist eine der hier erprobten Ausführungen eines Leistungs-Ultraschallwandlers für die Differenz-Thermoanalyse dargestellt, der auf eine Resonanzfrequenz von ca. 35 kHz ausgelegt ist:

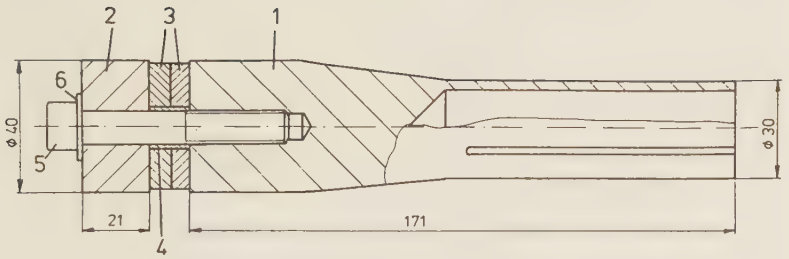


Abb. 2.5: Leistungsschallwandler für 35 kHz, der im DTA-Meßkopf anstelle des Al-Bechers (Abb. 2.2, Nr. 5) eingesetzt wird: (1) Sonotrode aus Aluminium, (2) Koppelstück aus Stahl, (3) Piezoschwinger (SONOX), (4) Hülse zur elektrischen Isolation aus Teflon, (5) Zylinderschraube M 10x65, (6) Scheibe DIN 125.

Die Ultraschallerzeugung erfolgt durch zwei piezokeramische Schwinger (3) (SONOX® , Firma ROSENTHAL), die über einen speziellen Signalumformer an einen Leistungsverstärker (bis ca. 100 Watt) angeschlossen sind. Über den Verstärker wird auch die Schallintensität geregelt. Die Piezoschwinger (3) sind durch eine Zylinderschraube (5) zwischen einem Kopplerstück aus Stahl (2) und der Sonotrode aus Aluminium (1) mechanisch vorgespannt und gegen die Schraube durch eine Teflonhülse (4) elektrisch isoliert.

Die Längenmaße sind so gewählt, daß sich für die gewünschte Schallfrequenz ein Resonanzsystem (stehende Welle) ausbildet. Unter Berücksichtigung der Schallgeschwindigkeiten in den Materialien und empirischen Korrekturfaktoren für die gewählte Form sind dies Einheiten in Vielfachen von $\lambda/4$ bzw. $\lambda/2$. Dabei wurde an der Sonotrode eine maximale Amplitude an der Stelle angestrebt, an der dann

die Meßampullen angelegt werden. Die Sonotrode ist becherförmig ausgebildet und kann so über den Wärmeleitstab des DTA-Meßkopfes (anstelle des Aluminiumbechers) gestülpt werden.

Eine Anregung der Piezoschwinger über einen Frequenzgenerator hat sich nicht bewährt. Die Resonanzfrequenz ist temperaturabhängig und eine laufende Nachregelung wäre erforderlich. Stattdessen konnte eine Selbsterregung erzielt werden (THIELEMANN, 1983), indem über ein piezokeramisches Mikrofon die jeweilige Schwingung abgegriffen und als Eingangssignal auf den Verstärker gegeben wird. Es stellt sich so automatisch eine Rückkopplung mit einer Resonanzfrequenz ein. Die Intensität dieser Rückkopplung muß dabei elektronisch gedämpft werden, damit der Verstärker nicht übersteuert wird. Zudem werden über ein spezielles Frequenzfilter in dem Schwingkreis höherfrequente Schwingungen abgeschnitten. So wird vermieden, daß sich eine unerwünschte Resonanz höherer Frequenz (Oberschwingung), die ebenfalls die Bedingung des Vielfachen von $\lambda/4$ bzw. $\lambda/2$ erfüllt, bei der Selbsterregung einstellt.

2.2 EINKRISTALLZUCHT MITTELS FOKUSSIERTER STRAHLUNG

Die für Kristallstrukturbestimmungen erforderlichen Einkristalle werden von tiefschmelzenden Verbindungen - Flüssigkeiten oder kondensierten Gasen - in situ, d.h. jeweils direkt auf dem Diffraktometer gezüchtet. Die Substanzen sind dabei meist in LINDEMANN-Glaskapillaren (0,2 bis 0,5 mm Innendurchmesser, 0,01 mm Wandstärke) eingeschlossen und werden durch einen Kaltgasstrom (N_2) unter ihren Schmelzpunkt gekühlt. Um das unter diesen Bedingungen zunächst polykristallin, wenn nicht gar glasartig anfallende Probenmaterial gezielt aufzuschmelzen und das Wachstum eines Kristallkeims zu steuern, wurden bisher die folgen-

den miniaturisierten Zonenschmelz- oder BRIGDMAN-Verfahren eingesetzt:

- elektrisch beheizte Drahtschleifen, die dicht oder direkt an die Probenkapillare gebracht werden (SINGH und RAMASESHAN, 1964; RENAUD und FOURME, 1966; HUFFMAN, 1973)
- beheizte Lochblenden, die den Kaltgasstrom zusätzlich abschirmen (SIMON et al., 1976)
- feine Düsen, die einen Warmgasstrom gegenblasen (ABRAHAMS et al., 1950; KREUGER, 1955; RUDMAN, 1966).

In einem Fall wurde als Vorstufe zur Einkristallzucht die Drahtwendel einer Glühbirne durch Linsen auf eine Kapillare projeziert (VON DOHLEN und CARPENTER, 1955), allerdings ohne daß die Schmelzzone bewegt werden konnte. Die Lichtbrechung zur Fokussierung ist in Glaslinsen stark wellenlängenabhängig und der IR-Bereich wird teilweise stark absorbiert. Bei den o.g. miniaturisierten Zonenschmelz- und BRIGDMAN-Verfahren ist es jeweils erforderlich, die Heizquelle sehr nahe an die Probenkapillare zu bringen. Dies birgt die Gefahr der Zerstörung der Kapillare in sich und führt oft dazu, daß feuchte Raumluft in den Kaltgasstrom eingewirbelt wird und dort die Kapillare vereist. Zudem ist die Beobachtung des Kristallisationsvorgangs erschwert und eine röntgenographische Kontrolle während der Kristallzucht nicht möglich.

Die Nachteile der bekannten Techniken waren Anregung und zugleich Anlaß, ein weiteres Verfahren zu suchen und Apparaturen für dessen Anwendung zu entwickeln (BRODALLA und MOOTZ, 1981):
Ein Hohlspiegel, der in der Längsrichtung der Probenkapillare motorisch bewegt werden kann, fokussiert die parallel oder leicht divergent ausgerichtete Strahlung einer Heizquelle achromatisch auf die Probensubstanz (Abb. 2.6).

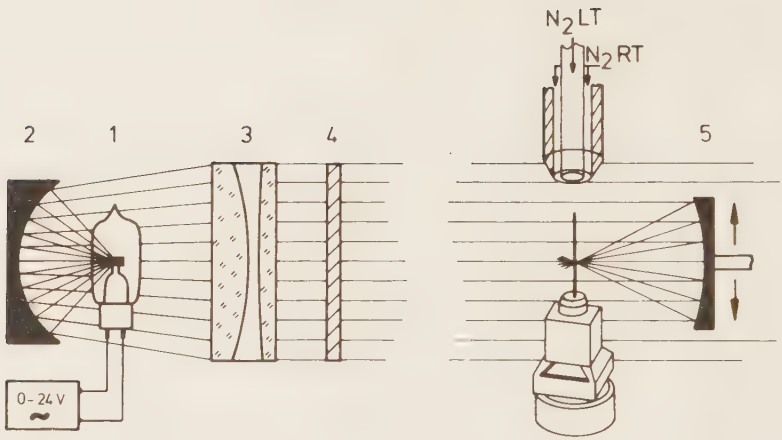


Abb. 2.6: Prinzipdarstellung der Einkristallzucht mittels fokussierter Strahlung:
(1) Projektorlampe, (2) Projektionsspiegel, (3) Asphäre, (4) Kantenfilter, (5) Fokussierspiegel.

Als Heizquelle diente eine Niederspannungs-Halogenlampe, deren Filament verstellbar zwischen Brennpunkt und Radiusmittelpunkt eines ersten Hohlspiegels angeordnet wird. Dadurch kann der Grad der Divergenz der Strahlung beeinflußt werden und damit die Größe der durch den zweiten Hohlspiegel auf die Probenkapillare fokussierten Heizzone. Kantenfilter, die nur für entsprechend langwellige Strahlung durchlässig sind, werden bei der Zucht von Einkristallen lichtempfindlicher Substanzen in den Strahlengang gebracht.

Die gewünschte Temperatur im Fokus der Strahlung wird durch Regelung des Lampenstroms gesteuert und anhand des Aufschmelzens der Probensubstanz visuell kontrolliert. Be-

reits während des Kristallzuchtvorgangs sind röntgenographische Messungen möglich, etwa um die Qualität des wachsenden Keims zu kontrollieren.

Durch Wahl und Anordnung der Hohlspiegel (z.B. auch Zylinderspiegel mit Strichfokus) und ggf. Blenden sind sowohl Miniatur-Zonenschmelz- als auch BRIDGMAN-Techniken anwendbar. Durch eine Asphäre (bzw. Kondensorlinse) nahe der Lampe oder einen elliptischen bzw. parabolischen Spiegel kann ein großer Raumwinkel des Lampenstroms und damit ein großer Teil der Strahlungsenergie auf den fokussierenden Hohlspiegel gerichtet werden. Dabei können Temperaturen weit oberhalb 1000 K erzielt werden.

Für den Bau erster Geräte wurden Teile aus Diaprojektoren und Overheadprojektoren der Firma LIESEGANG, Düsseldorf, verwendet. Die Fokussierspiegel wurden dabei über Schnekkentrieb durch Getriebemotore bewegt (Getriebeabstufung 10 bis 10^{-3} mm/min). Diese einfachen Geräte haben sich im praktischen Einsatz bereits bewährt. In einer Vielzahl von Fällen (z.T. in solchen, wo andere Methoden bisher versagten) konnten geeignete Einkristalle gezüchtet und strukturanalysiert werden.

In der weiteren Entwicklung wurden einige mechanische Bauteile (z.B. Getriebemotor, Schalter) durch Elektronik ersetzt (z.B. Microprozessorsteuerung, Schrittmotor). Zuchtprogramme können so (auch unter Nutzung der Nachtstunden) automatisch ablaufen. Ferner konnten Hohlspiegel größerer Präzision eingesetzt werden.

Diese Geräte wurden in den Werkstätten der Universität Essen gebaut (Abb. 2.7). Für die Ansteuerung des Schrittmotors mit einem Microprozessor wurde ein Computerprogramm entwickelt (BOESE und OSWALD, 1983), das weitere Varianten in der Anwendung dieser Kristallzuchttechnik zuläßt und zudem einen erheblichen Bedienungskomfort bietet.

Abb. 2.7: Microprozessorgesteuerte Kristallzuchtanlage (im Einsatz auf dem Diffraktometer R3m, Firma SYNTEX), bestehend aus Strahlungsquelle (FANTI 150, Firma LIESEGANG), Spiegelfahreinrichtung, Pocket-Terminal für Rechner/Steuereinheit und Schaltern zur Steuerung von Hand.

Diese Geräteentwicklung könnte auch der Industrie zum Nachbau und zur Serienfertigung für die breitere Anwendung an die Hand gegeben werden. Elektronikfirmen, wie BELL-LABORATORIES, USA und CNET, Frankreich, benutzen seit neuestem ein ähnliches Verfahren zur Erzeugung von Halbleiterschich-

ten auf isolierendem Substrat, z.B. Silizium auf Saphir, für hochintegrierte Funktionsschaltungen (zitiert in Elektronik Produktion & Prüftechnik, März 1983).

2.3 SONSTIGES

Die Präparation der Proben für die Systemuntersuchungen ist bei "UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND EXPERIMENTELLES" (Kapitel 3) beschrieben. Weitere Methoden und Apparaturen sind jeweils im Zusammenhang mit den Substanzen, bei denen sie angewendet wurden, genannt oder wurden vorbereitend auf eine Fortführung der Arbeiten zu dieser Thematik ausgetestet, und eine spätere Beschreibung bleibt vorbehalten. So wurden u.a. spezielle Apparaturen für Experimente mit verflüssigten Gasen konzipiert und Systeme zur Kaltgasversorgung erprobt. Näher erwähnt sei hier lediglich eine Dosiertechnik, die für die Untersuchung von Systemen mit ausschließlich gasförmigen Randkomponenten geeignet ist:
Die beiden Gase werden zunächst in einen Zweikammerbehälter vorgelegt. Die Kammern sind durch ein U-Rohr mit einer Sperrflüssigkeit und/oder einer dünnen Gummimembran so voneinander getrennt, daß sich der jeweilige Druck eines Gases dem anderen mitteilt. Die Mischung der Gase ist so - in den meisten Fällen mit ausreichender Genauigkeit - einfach über das Volumenverhältnis möglich. Mittels einer Mehrkanal-Peristaltic-Schlauchpumpe kann das gewünschte Mischungsverhältnis über die Zahl und den Innendurchmesser der Schläuche eingestellt werden. Die Gasmischung wird dann vollständig und kontinuierlich in eine Ampulle einkondensiert.

3. UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND EXPERIMENTELLES

Nachfolgend werden die angewandten Untersuchungsmethoden und die allgemeinen experimentellen Bedingungen dargelegt:

3.1 AUSGANGSSUBSTANZEN

Schwefelwasserstoff ist unter Druck verflüssigt mit einer Reinheit >99 % im Handel erhältlich. Zur Trocknung wurde das Gas unmittelbar nach der Entnahme über zwei mit P_4O_{10} gefüllte Türme geleitet. Von den Liefermengen wurden jeweils Proben an einer Vakuumlinie destilliert sowie vergleichend zur Reinsubstanz durch DTA kontrolliert.

Für die sonstigen Substanzen sind ggf. die Präparationswege im jeweiligen Zusammenhang beschrieben. Wenn nicht anders explizite genannt, handelt es sich um käufliche Substanzen, die jedoch grundsätzlich nach den üblichen oder speziell dafür empfohlenen Methoden gereinigt und auf Reinheit geprüft wurden.

3.2 MESSPROBENPRÄPARATION

a) Differenzthermoanalyse:

Für die Systemuntersuchungen wurde in Ampullen aus Duranglas (Ø 5 mm, Wandstärke 1 bis 1,5 mm) unter Argonatmosphäre eine durch Wägung genau bestimmte Menge der Zweitkomponente vorgelegt, die Ampullen an einer Vakuumlinie mit flüssigem Stickstoff gekühlt und Schwefelwasserstoff einkondensiert. Nach dem Abschmel-

zen (Länge ca. 60 mm) konnte der jeweilige Ampulleninhalt bzw. das molare Verhältnis der Randkomponenten durch Differenzwägung ermittelt werden. (Eine Wandstärke von 1 mm war zur Lagerung bei Raumtemperatur unter dem H_2S-Dampfdruck von ca. 20 bar ausreichend. Bei zu erwartenden Liquiduseffekten oberhalb 70°C wurden Ampullen mit 1,5 mm Wandstärke eingesetzt, die kurzzeitig einem Innendruck von 50 bis 100 bar standhielten. In die Ampullen konnten auch Edelstahlkugeln mit 2,5 mm Ø zur besseren Durchmischung gegeben werden.)

Zur Homogenisierung wurden diese Meßproben soweit erhitzt, bis der Inhalt einphasig flüssig (oder die Grenze der Druckfestigkeit erreicht) war. Dann wurden sie in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Entstand dabei zunächst ein glasiger Festkörper, wurden die Proben, ausgehend von der Temperatur des flüssigen Stickstoffs DTA-kontrolliert mit 1°C/min erwärmt, bis das Einsetzen der Rekristallisation durch exotherme Effekte erkennbar war. Nach einer Haltezeit von mehreren Minuten bis Stunden wurden die Ampullen erneut auf -196°C abgekühlt, woran sich die eigentliche DTA-Vermessung in Aufheizphase bis zum Liquiduseffekt anschloß. Alle diese Arbeitsschritte konnten direkt im Meßkopf der DTA-Apparatur durchgeführt werden und wurden - auch zur Prüfung der Reproduzierbarkeit und zu Eichzwecken - z.T. mehrfach wiederholt.

Soweit sich für ganze Probenserien nach dem Abschrecken ein "Tempern" im Temperaturbereich -100°C bis 0°C als zweckmäßig erwies, wurden diese Proben in einem Dewargefäß gelagert, das durch einen Kryostaten gekühlt wurde.

b) Röntgenographische Untersuchungen:

Die Präparation der Proben in Kapillaren für die röntgenographischen Untersuchungen und die Einkristallzucht erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die Ampullenfüllung für die DTA-Untersuchungen. Nur konnte in Ermangelung einer Waage ausreichender Empfindlichkeit die jeweilige Probenzusammensetzung nicht durch Wägung kontrolliert werden. Das ungefähre Mengenverhältnis konnte über die Füllhöhen der Kapillaren zunächst nur geschätzt werden. Über die quantitative Zusammensetzung des Inhalts der Kapillaren waren erst dann Aussagen möglich, wenn das jeweilige Phasendiagramm vollständig erstellt worden war. Mittels einer SIMON-GUINIER-Kamera mußten Röntgenpulverdiagramme der einzelnen Proben in den Kapillaren temperaturabhängig registriert werden. Durch Vergleich mit den Phasendiagrammen konnte dann weitgehend eine Zuordnung der Zusammensetzung, insbesondere über die jeweilige Lage der Liquiduseffekte, erfolgen. (Eine derartige Korrelation wäre einfacher mittels der Differenz-Scanning-Calorimetrie möglich gewesen, eine entsprechende Aparatur stand jedoch nicht zur Verfügung. Die Eignung des Gerätes DSC-2, PERKIN ELMER & Co GmbH, Oberlingen, zur Vermessung von Proben in Kapillaren konnte aber festgestellt werden.)

3.3 ERMITTLUNG DER PHASENBEZIEHUNGEN

Die Phasendiagramme wurden durch Differenzthermoanalyse erstellt. Die hierzu verwendete Apparatur ist im Zusammenhang mit den "APPARATIVEN ENTWICKLUNGEN" (Kap. 2) beschrieben. Die Vermessung der Proben erfolgte in Aufheizphase mit einer linearen Heizrate von 1 bis 3°C pro Minute, mit Schwefel als Referenz (oberhalb 100°C Schamottemehl). Zur Temperaturmessung dienten Eisen/Konstantan-Mantelthermoelemente (Temperaturabgriff über Silberclips bei Wärmefluß durch die

Probe). Die Thermospannungen konnten in der Regel direkt auf mV-Schreibern, Meßbereich ΔT 0,025 mV/cm, registriert werden. Bei sehr schwachen thermischen Effekten wurde das Meßsignal zusätzlich elektronisch verstärkt.

Das Schmelzverhalten einiger für die Differenzthermoanalyse hergestellter Substanzmischungen wurde auch visuell beobachtet. Dabei wurden die Meßampullen mit angebrachten Thermoelementen in einem unverspiegelten Dewarrohr durch einen temperaturgeregelten Stickstoffstrom temperiert. Derartige Beobachtungen waren - ergänzend zur Differenthermoanalyse - insbesondere hilfreich bei der Festlegung der Liquiduseffekte und der Erkennung von Mischungslücken in flüssiger Phase.

Röntgenpulvermethoden wurden eingesetzt, um die Interpretation der aus DTA erhaltenen thermischen Effekte zu überprüfen und zudem Probenkapillaren mit solchen Substanzmischungen auszuwählen, die für eine Einkristallzucht geeignet sind. Bei Raumtemperatur feste Verbindungen wurden in einer einfachen GUINIER-Kamera, tiefschmelzende Substanzen und Substanzmischungen mit Hilfe der SIMON-GUINIER-Technik (SIMON, 1971) untersucht. Vergleichend wurden auch Pulverdiagramme, die aus bekannten Strukturparametern berechnet waren (Programmsystem LAZY PULVERIX), als zusätzliche Hilfe für die Zuordnung von Festkörperphasen herangezogen.

3.4 EINKRISTALLZUCHT

Die Zucht von Einkristallen der bei Raumtemperatur flüssigen oder gasförmigen Verbindungen mußte direkt auf dem Diffraktometer, versehen mit einer modifizierten (STEFFEN, 1980) Tiefkühleinrichtung LT-1 (Firma SYNTEX) vorgenommen werden. Die hierfür verwendete Methode der Einkristall-

zucht mittels fokussierter Strahlung ist unter "APPARATIVE ENTWICKLUNGEN" (Kap. 2) beschrieben.
Die folgenden Zuchtbedingungen haben sich als zweckmäßig erwiesen:

- Die in Kapillaren (Durchmesser in der Regel 0,2 bis 0,5 mm, bei nadeligem Kristallhabitus 0,1 mm) eingeschlossenen Substanzen werden im Kaltgasstrom unter ihren Schmelzpunkt gekühlt, wobei sie zunächst polykristallin erstarren.
  (Erstarrt die Substanz glasartig, gelingt es meist, die Rekristallisation durch die fokussierte Strahlung - s.u. - zu initiieren, wobei die Gasstromtemperatur so niedrig gehalten wird, daß bei voller Strahlungsleistung das Glas gerade erweicht oder schmilzt.)

- Die Temperatur des Gasstroms wird möglichst dicht unter dem Schmelzpunkt der Substanz eingestellt (geringe Temperaturgradienten sind für die Kristallqualität förderlich), die Strömungsgeschwindigkeit sollte nicht unnötig groß gewählt werden.

- Unter Beobachtung im Mikroskop wird der Fokus der Strahlung auf eine geeignete Stelle der Kapillare positioniert. (In der Regel beginnt man etwas unterhalb des oberen Füllstandes der Kapillare. Sollten bei der Zucht erste Kristallkeime durch die flüssige Phase nach unten sinken, wählt man die Zuchtrichtung von unten nach oben. Besteht ein sehr großer Unterschied in der Dichte der festen und flüssigen Phase, so daß die flüssige Phase vom wachsenden Kristallkeim abreißt, ist eine horizontale Kristallzucht zu wählen).

- Bei Anwendung als Miniatur-Zonenschmelz-Verfahren ist das Lampenfilament im Radiusmittelpunkt des Lampenspiegels angeordnet: Die Strahlung ist divergent und fein fokussierbar.

Bei Anwendung als Miniatur-BRIDGMAN-Verfahren wird das Lampenfilament im Brennpunkt des Lampenspiegels angeordnet, oder eine Asphäre in den Strahlengang gebracht: Die Strahlung ist parallel, bei Fokussierung wird das Lampenfilament auf der Probenkapillare abgebildet. Bei stark empfindlichen Substanzen wird die Temperatur des Filaments unter Weißglut gehalten oder ein Kantenfilter eingesetzt.

- Der Lampenstrom wird nun soweit hochgeregelt, bis die Substanz im Fokus der Strahlung - unter Beobachtung im Mikroskop - gerade eben aufschmilzt. (Insbesondere bei Kristallzucht aus Substanzgemischen und nach BRIDGMAN kann es sinnvoll sein, einen möglichst hohen Lampenstrom einzustellen. Dadurch wird, wie im Mikroskop beobachtbar ist, eine Konvektionsströmung in der flüssigen Phase - die sog. MARANGONI-Konvektion - verstärkt, wodurch bei Kristallzucht aus Lösung eine Verarmung der Substanz in der flüssigen Phase im Bereich des wachsenden Kristallkeims vermieden wird.)

- Die Geschwindigkeit, mit der der Fokus der Strahlung und damit die Schmelzzone über die Längsrichtung der Kapillare bewegt werden soll, ist sehr von dem Kristallisationsverhalten der jeweiligen Substanz abhängig und muß empirisch ausprobiert werden. (Man beginnt mit ca. 0,1 mm/min und verlangsamt, falls dies nicht zum Erfolg führt, bis auf ca. 0,001 mm/min.)

- Durch mikroskopische Beobachtung im polarisierten Durchlicht lassen sich bereits während der Kristallzucht die ersten einkristallinen Bereiche begutachten und diese dann auch mittels Röntgenstrahlung durch fotographische Rotationsaufnahmen auf Qualität prüfen.

- Der qualitativ beste kristalline Bereich kann als Keim für einen weiteren Zuchtversuch gewählt werden. Der Lampenstrom kann dabei auch soweit gedrosselt werden, daß größere einkristalline Bereiche gerade nicht aufschmelzen und so die Kristallqualität durch Tempern verbessert wird.

Alle Einkristalle der hier strukturanalysierten Substanzen konnten mit relativ schnellem Erfolg nach diesem Verfahren gezüchtet werden.

3.5 DIFFRAKTOMETRIE

Die Messungen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ (Firma SYNTEX) durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden bei der angegebenen Meßtemperatur nach Zentrierung und Messung der Beugungswinkel von 15 ausgewählten hochindizierten Reflexen nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Aus fotographischen Oszillationsaufnahmen um die kristallographischen Achsen ergaben sich erste Hinweise auf die LAUE-Gruppe. Die möglichen Raumgruppen konnten erst nach Prüfung der einzelnen Datensätze auf gesetzmäßige Auslöschungen eingegrenzt werden.

Die Datensammlung (in der Regel die Hälfte aller Reflexe, also eine halbe Kugel des reziproken Gitters, einschließlich der durch etwaige Gitterzentrierung ausgelöschten) erfolgte mit MoK_α-Strahlung nach der ω-Scan-Methode bei intensitätsabhängiger Scan-Geschwindigkeit. Eine Volumenkorrektur war - trotz meist langer zylinderförmiger Kristalle - im hier vermessenen Winkelbereich nicht erforderlich. Ebenso konnte auf Absorptionskorrekturen wegen der durchweg nicht zu großen linearen Absorptionskoeffizienten verzichtet werden.

Für die Auswertung der Datensätze und die Berechnungen zur Strukturanalyse wurde ein institutseigener 32K-Rechner ECLIPSE S/200 (Firma DATA GENERAL) und die Großrechenanlage TR 445 (Firma TELEFUNKEN) des Rechenzentrums der Universität eingesetzt. Die benutzten Programmsysteme sind im ANHANG gelistet.

4. PHASENBEZIEHUNGEN

Die bisher einzige vollständige Untersuchung des Phasengleichgewichts fest-flüssig eines quasibinären Systems mit H_2S als Komponente war die des Systems H_2S-CS_2 (BILTZ und BRÄUTIGAM, 1927; GATTOW und KREBS, 1965), und wie im folgenden gezeigt werden kann, erwiesen sich die bisherigen Ergebnisse als nicht haltbar.

Eine Vielzahl von Systemen ist mit Methoden wie Leitfähigkeitsmessung, Bestimmung des Abkühlungsverhaltens bzw. von Gefrierpunkten, Beurteilung der Löslichkeit und Dampfdruckmessung untersucht worden. Eine Übersicht hierzu gibt GMELIN, Handbuch der anorganische Chemie, 8. Auflage, Schwefel, Teil B1, im Kapitel "Nichtwässrige Lösungen von H_2S". Die Untersuchungen sind im wesentlichen nur in flüssiger Phase durchgeführt worden, meist unvollständig und vielfach widersprüchlich in den Ergebnissen (bereits bei Vorversuchen zur Auswahl geeigneter Systeme für die vorliegenden Untersuchungen mußten weitere der Aussagen in Frage gestellt oder konnten dabei widerlegt werden).

Für die durchzuführenden eigenen Untersuchungen galt es, Substanzen als Systemkomponenten exemplarisch auszuwählen, um auch systematische Betrachtungen für bestimmte Stoffklassen zu ermöglichen.

4.1 SYSTEMAUSWAHL

Die Untersuchungen sollten grundsätzlich Hinweise auf die Art der noch weitgehend unbekannten Wechselwirkung von H_2S zu anderen Molekülen in kondensiertem, vor allem

festen Zustand liefern und Grundlage der weiteren Charakterisierung von möglichen Verbindungsphasen sein. Kriterien für die Auswahl von Systemkomponenten ergaben sich u.a. auch aus den einleitend genannten Mängeln früherer Untersuchungen und dem allgemeinen Interesse, das an bestimmten Substanzen und Substanzklassen besteht. Solche Stoffe, die bei Vorversuchen mit Schwefelwasserstoff eine Redoxreaktion oder Thiohydrolyse unter Zersetzung zeigten, mußten ausgeschlossen werden, weil die Untersuchungen zunächst auf quasibinäre Systeme beschränkt werden sollten.

Ein Hauptziel stellte die Untersuchung zur Frage der S-H···S-Wasserstoffbrückenbindung dar. Für die systematische Untersuchung waren daher Sulfide und solche Systemkomponenten von besonderem Interesse, in denen keine potentiellen Brückenbindungspartner höherer Elektronegativität als Schwefel vorliegen, da diese sonst in Konkurrenz zum Schwefelatom die Protonakzeptorfunktion ausüben.

Die Akzeptoreigenschaften von Schwefelatomen in Wasserstoffbrücken werden wesentlich von deren Ladungsdichte abhängig sein. Durch eine Variation der Bindungspartner bzw. Substituenten mit entsprechend hohen induktiven oder mesomeren Effekten sollte dieser Einfluß exemplarisch feststellbar sein.

Die für die Untersuchungen ausgewählten Systeme und Randkomponenten sind in den folgenden Gruppen nach den jeweiligen Auswahlkriterien zusammengefaßt:

I) Ionische Sulfide:

a) Metallsulfide, -polysulfide und -hydrogensulfide:

Hier sollten Schwefelanionen hoher negativer Ladungsdichte und somit ausgeprägter potentieller Akzeptorfunktion für Wasserstoffbrücken vorliegen.

b) Sulfide von Stickstoffbasen:

Die "Derivatisierung" von Ammoniumhydrogensulfid am N-Atom bietet die Möglichkeit, den Einfluß der Kationenmatrix zu untersuchen. Die Substitution von Wasserstoff durch organische Gruppen ergibt größere Kationen mit entsprechend geringerer positiver Ladungsdichte. Der Kristallgitteraufbau sollte weniger von ionischen Wechselwirkungen determiniert sein.
In Systemen von Schwefelwasserstoff mit Aminen und anderen Stickstoffbasen sollte sich zudem die unterschiedliche Basizität auf den ionischen Charakter möglicher intermediärer Verbindungsphasen auswirken.

II) Kovalente Sulfide:

a) Kovalente anorganische Sulfide:

In weitgehend kovalenten binären Sulfiden sollte der Bindungspartner aus den vorgenannten Gründen eine geringere Elektronegativität als Schwefel haben. Von den Nichtmetallen bis zur dritten Periode (Elemente höherer Elektronenzahl erschweren die Auffindung von Wasserstofflagen bei den röntgenographischen Untersuchungen) verbleiben demnach für die Systemuntersuchungen die Sulfide der Elemente Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor (sowie Modifikationen des Schwefels).

b) Organische Sulfide:

Ausgehend vom Kohlenstoffdisulfid ist ebenfalls eine gezielte Variation der Ladungsdichte - hier am Schwefelatom der Thiocarbonylgruppe - möglich. Auch dabei ist insbesondere eine Negativierung durch Substituenten mit überwiegend +I- oder +M-Effekten im Hinblick auf eine Ausbildung von S-H···S-Wasserstoffbrücken von Interesse.
Derartige Korrelationen sollten auch bei Thiolen und Thioethern nachweisbar sein.

III) Systeme mit Nichtsulfidverbindungen:

a) Großtechnische Verfahren zur H_2S-Extraktion aus Gasen:

Die großtechnisch als weitgehend selektive Lösungsmittel für sog. saure Industriegase verwendeten Substanzen

Methanol (RECTISOL®-Verfahren)
Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (SULFINOL®-Prozeß)
N-Methyl-Pyrrolidon (PURISOL®-Verfahren)
Ethanolamine (Aminwäsche)

wurden für die Untersuchungen ausgewählt, um Hinweise auf den Mechanismus der Absorptionswirkung durch Aufklärung der möglichen molekularen Wechselwirkung im Festkörper zu liefern. Die Untersuchungen sollten jedoch auf die quasibinären Systeme beschränkt bleiben - in der Technik werden diese Substanzen meist als wässrige Lösungen eingesetzt.

b) Starke Säuren:

Von einigen LEWIS-Säuren, insbesondere den relativ tiefschmelzenden Metallhalogeniden (z.B. $AlBr_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$), sind Addukte mit H_2S als Base berichtet bzw. ist aus Systemuntersuchung mittels Leitfähigkeitsmessungen auf mögliche Verbindungen geschlossen worden. Diese Verbindungen sind bisher durchweg nicht vollständig charakterisiert. Weitere Untersuchungen sollten zeigen, ob bei den bisher durch Leitfähigkeitsmessungen kontrollierten Reaktionen tatsächlich Thiohydrate auftraten oder ob die Effekte auf Thiohydrolyse

$$(Me_nX_m + m/2\ H_2S \rightleftharpoons Me_nS_{m/2} + mHX)$$

zurückzuführen sind. Ferner wäre die Auffindung höherer Thiohydrate der möglichen intermediären BRØNSTEDT-Säuren von Interesse.

Diese Zielsetzungen können wegen der Fülle der Möglichkeiten keinen Anspruch erheben, abgeschlossen oder vollständig zu sein.
Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit und damit die jetzigen Kenntnisse über Phasenbeziehungen in einzelnen Systemen können als Grundlage neuer Zielsetzungen für weitere darauf aufbauende Untersuchungen dienen.

4.2 ERGEBNISSE DER SYSTEMUNTERSUCHUNGEN

Die Ergebnisse der Systemuntersuchungen werden nachfolgend - gegliedert nach der bei den Auswahlkriterien genannten Systematik - im einzelnen dargestellt und diskutiert.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Messungen an abgeschlossenen Systemen (zugeschmolzenen Glasampullen) erfolgten. Die Abbildungen der Phasendiagramme sind oberhalb -60°C in einigen Fällen (als reine T-x-Diagramme) nicht streng im Sinne der Phasenlehre gültig, da der Druck nicht mehr als konstant angesehen werden kann. Das Schmelzverhalten relativ hochschmelzender Verbindungen wird demnach in den Abbildungen unter dem jeweiligen Gleichgewichtsdampfdruck (insbesondere dem des Schwefelwasserstoffs) widergegeben.

4.2.1 SYSTEME MIT IONISCHEN SULFIDEN

Als ionisch sind in diesem Zusammenhang Verbindungen mit (erwarteten) erheblichen ionischen Bindungsanteilen gemeint (hohe Schmelzpunkte oder die Entstehung als Salz einer Base und der Säure H_2S lassen darauf schließen). Die hier untersuchten Systeme werden unterteilt in Sulfide, Polysulfide, Hydrogensulfide kleiner Kationen (Metalle) und Sulfide von Stickstoffbasen (großer Kationen).

4.2.1.1 METALLSULFIDE

Nur solche Sulfide, die in Wasser leicht löslich sind oder leicht hydrolysiert werden, werden zunächst berücksichtigt. In die Untersuchungen einbezogen wurden bisher die Sulfide Na_2S und Al_2S_3, das Polysulfid Na_2S_4 und die Hydrogensulfide NaHS und NH_4HS.

4.2.1.1.1 Das System $Na_2S(NaHS) - H_2S$

Das Phasendiagramm ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Bildung der intermediären 1:1-Phase NaHS, aus Na_2S in unter Druck verflüssigtem reinem H_2S bei Raumtemperatur, erwies sich als kinetisch sehr gehemmt. Die vollständige Reaktion in den DTA-Ampullen, bis in Proben mit weniger als 50 mol-% H_2S keine fest-fest-Umwandlungen des freien Schwefelwasserstoffs mehr nachweisbar waren, erforderte mehrere Tage. In Glaskapillaren wurde durch Röntgenpulveraufnahmen eine ähnlich langsame Gleichgewichtseinstellung beobachtet. Durch geringe Feuchtigkeit wird die Reaktion katalysiert.

Das Teilsystem NaHS-H_2S zeigt, daß Natriumhydrogensulfid in H_2S praktisch unlöslich ist. Thiohydrate konnten nicht nachgewiesen werden. Demgegenüber wurden bei ersten Untersuchungen zum System NaHS-H_2O Hinweise auf mehrere, bisher nicht beschriebene Hydratphasen erhalten.

4.2.1.1.2 Das System $Al_2S_3 - H_2S$

Al_2S_3 ist in H_2S praktisch unlöslich (Abb. 4.2). Thiohydrolyse bzw. Hydrogensulfidbildung fand - auch partiell - nicht statt. Insofern entspricht das System dem Verhalten von α-Al_2O_3 in Wasser.

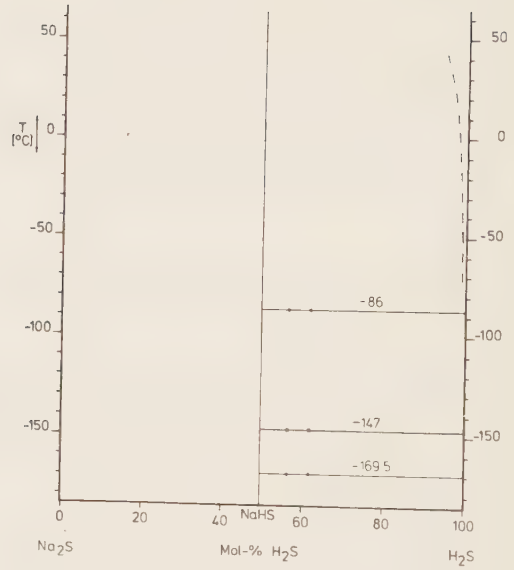


Abb. 4.1:

Das Phasendiagramm
Na_2S - H_2S

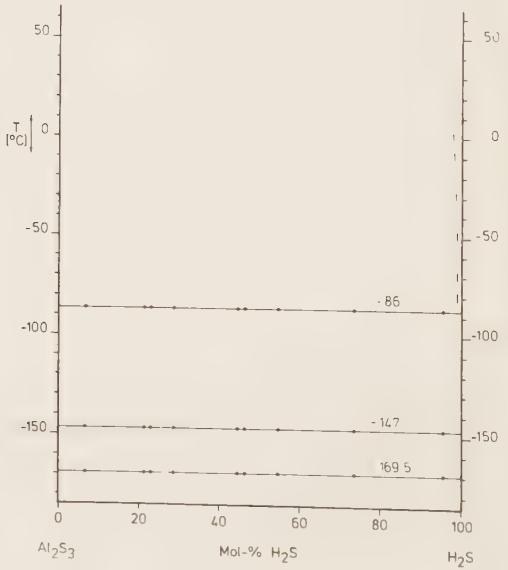


Abb. 4.2:

Das Phasendiagramm
Al_2S_3 - H_2S

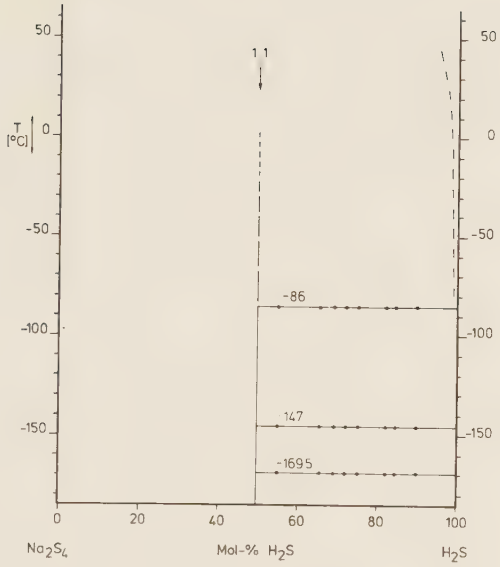


Abb. 4.3:

Das Phasendiagramm Na_2S_4 - H_2S

4.2.1.1.3 Das System Na_2S_4 - H_2S

Das Polysulfid Na_2S_4 ist in flüssigem H_2S nicht merklich löslich, doch absorbiert es H_2S in erheblichem Maße. Wie in Abb. 4.3 widergegeben, zeigen Proben mit weniger als 50 mol-% H_2S keine thermischen Effekte des freien Schwefelwasserstoffs. Bis ca. 70 mol-% wiesen die Meßampullen keine kondensierte flüssige Phase auf; der Inhalt blieb ein lockeres Pulver. Die thermische Zersetzung einer möglichen 1:1-Verbindung bei einer bestimmten Temperatur konnte mit DTA nicht nachgewiesen werden.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß H_2S-Moleküle in das Kristallgitter des Natriumtetrasulfids eingebaut werden und eine Art Mischkristall gebildet wird.

4.2.1.1.4 Das System NH_4HS - H_2S

Auch Ammoniumhydrogensulfid wird von H_2S nicht merklich gelöst. Das Phasendiagramm entspricht dem des Teilsystems NaHS-H_2S (Abb. 4.1).

NH_4HS ist die einzige bei Raumtemperatur feste Phase im System NH_3-H_2S (Schmelzpunkt 128°C, Zersetzung) und wurde durch einfache Vereinigung dieser Gase dargestellt, wobei es als weißes, kristallines Material erhalten wurde (zur Kristallstruktur siehe Kap. 6.3).

Erste Untersuchungen zum System NH_3-NH_4HS ergaben Hinweise auf zumindest zwei intermediäre Verbindungen:

- $NH_4HS \cdot 2NH_3$, Schmelzpunkt -23°C, inkongruent
- $NH_4HS \cdot 3NH_3$, Schmelzpunkt -61°C, inkongruent

Die Existenz einer Verbindung $NH_4HS \cdot NH_3$, entsprechend $(NH_4)_2S$ (SCHEFLAN und McCROSKY, 1932) konnte nicht bestätigt werden. Das System zeigt ein Eutektikum bei -88°C und ca. 90 mol-% NH_3.

4.2.1.2 SULFIDE VON STICKSTOFFBASEN

In die Untersuchungen einbezogen wurden bisher Tetramethylammoniumhydrogensulfid, die Stickstoffbasen Mono-, Di- und Triethanolamin (als die in der Großtechnik wichtigen Agenzien zur H_2S-Absorption aus Gasen) sowie Pyridin als eine schwächere Base.

4.2.1.2.1 Das System $(CH_3)_4NHS$ - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.4) zeigt ein bei -2°C inkongruent schmelzendes Trithiohydrat. Oberhalb der Monotektikalen bei 40°C liegen festes Tetramethylammoniumhydrogensulfid

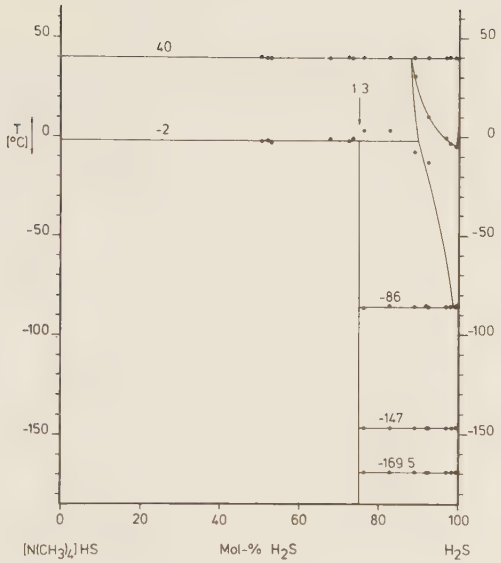


Abb. 4.4:

Das Phasendiagramm Tetramethylammonium hydrogensulfid - H_2S

(Zersetzung bei 57°C, s. u.) und H_2S (in geschlossenen Ampullen zunächst noch flüssig) getrennt nebeneinander vor (Mischungslücke über das gesamte System). Im Bereich oberhalb 90 mol-% H_2S sind bei Raumtemperatur zwei flüssige Phasen (eine davon H_2S) nicht mischbar.

Die im Vergleich zum NH_4HS größeren Kationen führen beim $(CH_3)_4NHS$ zu einem Kristallaufbau mit Kation-Kation-Kontakten (siehe Kap. 6.3). Dies begünstigt zwar die Bildung eines Thiohydrats, doch werden auch die großen Ionen nicht weiter solvatisiert, d.h. die Löslichkeit in H_2S ist sehr klein, wie auch die geringe Schmelzpunktdepression der Eutektikalen gegenüber H_2S zeigt. Eher ist eine "Lösung" von H_2S in $(CH_3)_4NHS$ bei Temperaturen unterhalb 40°C anzunehmen.

Tetramethylammoniumhydrogensulfid wurde durch Neutralisation von Tetramethylammoniumhydroxid in 25%iger methanolischer Lösung mit H_2S bei -80°C dargestellt. Die Reinheit wurde massenspektroskopisch überprüft; mit DTA wurde eine Zersetzungstemperatur bei 157°C bestimmt. Reinstes $(CH_3)_4NHS$ war mehrere Stunden ohne Farbänderung an der Luft lagerfähig. Bei früheren Präparationen (COTTON und WADDINGTON, 1966) dürfte kein Reinstprodukt erhalten worden sein, wie aus einem Vergleich der beschriebenen Substanzeigenschaften hervorgeht.

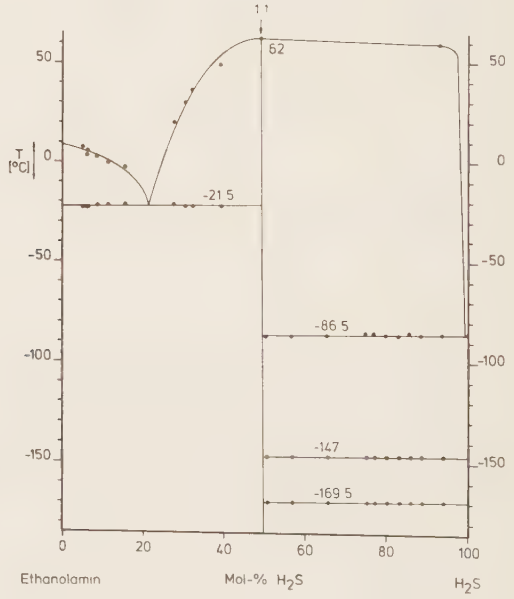


Abb. 4.5:

Das Phasendiagramm Ethanolamin - H_2S

4.2.1.2.2 Das System Ethanolamin - H_2S

Ethanolamin bildet mit H_2S als einzige Verbindungsphase ein bei 62°C im geschlossenen System kongruent schmelzendes Hydrogensulfid, das in flüssigem H_2S nur sehr wenig löslich ist (Phasendiagramm Abb. 4.5; zur Kristallstruktur des Ethanolamins siehe Kap. 6.4).

4.2.1.2.3 Das System Diethanolamin - H_2S

Das Phasendiagramm konnte bisher nicht vollständig erstellt werden, weil durchweg extreme Glasbildung auftrat. Bei Raumtemperatur liegt - im Gegensatz zu den Systemen Mono- und Triethanolamin-H_2S - kein kristalliner Festkörper bzw. kein salzartiges Hydrogensulfid vor, sondern eine hochviskose Flüssigkeit. Oberhalb 80 mol-% H_2S treten zwei flüssige Phasen auf, eine davon H_2S. Diese Mischungslücke deutet auf relativ polare Substanzen hin. Daher kann hier durchaus ein Hydrogensulfid als intermediäre Verbindungsphase vorliegen, dieses ist dann jedoch relativ tiefschmelzend und schwer kristallisierbar. (Zur Kristallstruktur des Diethanolamins siehe Kap. 6.4).

4.2.1.2.4 Das System Triethanolamin - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.6) ist dem des Systems Ethanolamin-H_2S (Kap. 4.2.1.2.2, Abb. 4.5) sehr ähnlich. Durch die Kristallstrukturanalyse ist der ionische Charakter des intermediären Hydrogensulfids belegt (siehe Triethanolamin und Triethanolammoniumhydrogensulfid im Kap. 6.4).

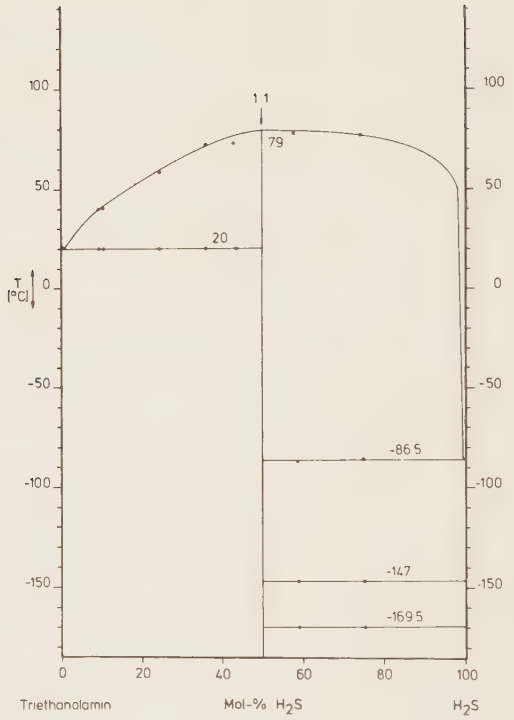


Abb. 4.6:

Das Phasendiagramm Triethanolamin - H_2S

4.2.1.2.5 Das System Pyridin - H_2S

Die drei intermediären Verbindungsphasen (Abb. 4.7) schmelzen sämtlich bei relativ niedrigen Temperaturen. Das schließt bereits größere ionische Bindungsanteile aus. Auffällig ist das Fehlen einer 1:1-Verbindung, die einem Pyridiniumhydrogensulfid entspräche.

Pyridin ist eine zu schwache Base und H_2S eine zu schwache Säure, um ein salzartiges Hydrogensulfid bilden zu können. Die tabellierten pK_s-Werte, die in wässrigem Medium ermittelt sind und eigentlich nur in diesem gelten, könnten auch hier näherungsweise angewendet werden: Die konjugate

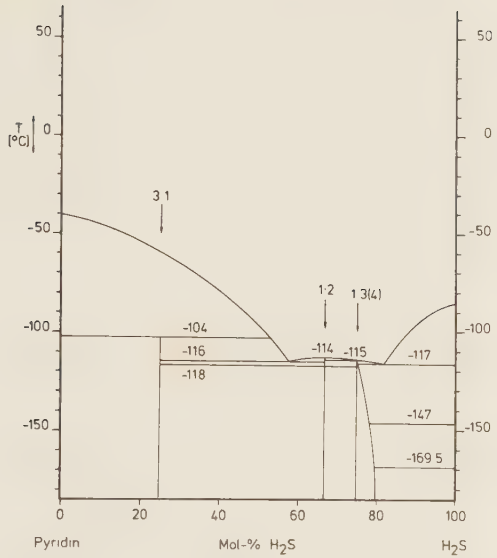


Abb. 4.7:

Das Phasendiagramm Pyridin - H_2S

Säure des Pyridins (pK_s 5,23) ist gegenüber H_2S (pK_{s1} 7,06) die stärkere Säure und gibt ihr Proton leichter ab.

Eine Isotypie der Verbindungsphasen im System Pyridin-H_2S mit denen in den Systemen Pyridin-H_2O (MOOTZ und WUSSOW, 1981; ein Trihydrat, Schichten aus durch Wasserstoffbrücken vernetzten Wassermolekülen mit zwischen den Schichten eingelagerten Pyridinmolekülen) und Pyridin-HCl (ANGERMUND, 1983: drei bei Raumtemperatur feste Hydrochloride mit den Molverhältnissen 2:1, 1:1, 1:2 und zwei tiefschmelzende HCl-reiche Phasen 1:4 und 1:6) ist aus dem Vergleich der Phasendiagramme nicht zu vermuten.
Das bei -115°C schmelzende Trithiohydrat des Pyridins ist in H_2S gut löslich und zeigt mit fallender Temperatur eine Phasenbreite in Richtung eines Tetrathiohydrats.

Zu dieser Systemuntersuchung sei angemerkt: In der Darstellung des Phasendiagramms (Abb. 4.7) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit keine Meßpunkte eingetragen. Das enge Zusammentreffen mehrerer thermischer Effekte stellte erhebliche Anforderungen an die Eichung der verwendeten Apparatur, um die einzelnen Messungen reproduzieren zu können und eine Interpretation überhaupt zu ermöglichen. Insgesamt waren mehrere hundert Einzelmessungen erforderlich.

4.2.1.3 ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNGEN

Sulfide mit erheblichen ionischen Bindungsanteilen - und wohl ionische Verbindungen allgemein - sind in Schwefelwasserstoff praktisch unlöslich. Bei den Systemuntersuchungen kommt dies in der sehr geringen Schmelzpunktdepression des Schwefelwasserstoffs zum Ausdruck (wenn bei früheren Untersuchungen aus Leitfähigkeitsmessungen auf eine Löslichkeit geschlossen wurde, geschah dies im Konzentrationsbereich 10^{-2} mol/l). Ein eutektischer Punkt ist im Auftragungsmaßstab der Phasendiagramme getrennt vom Schmelzpunkt des Schwefelwasserstoffs erfaßbar.

Infolge der geringen relativen Dielektrizitätskonstante des Schwefelwasserstoffs (9,26 bei -85°C) ist die Fähigkeit, Ionen zu solvatisieren, sehr gering. Die Solvatationsenergie ist zu klein, um die Gitterenergie bei kleinen Ionen (kurze Kation-Anion-Abstände) zu überwinden oder eine Rekombination der Ionen zu verhindern. Thiohydrate dieser Salze sind über die Lösung nicht zugänglich. Hier sollte eine festkörperchemische Präparation - durch diadochen Ersatz von H_2O durch H_2S - ausgehend von geeigneten Hydraten versucht werden. Dazu sollte die Ionenmatrix die erforderliche Diffusion im Festkörper ermöglichen und entsprechend große Hohlräume besitzen. Das Auffinden derartiger Verbindungen wäre auch im Hinblick auf technische Anwendungen (BRODALLA et al., 1978) bedeutsam.

Während Sulfide und Hydrogensulfide der Alkalimetalle in Wasser gut löslich sind und Sulfide der Erdalkalimetalle und Aluminiumsulfid von Wasser sehr leicht hydrolytisch zersetzt werden, findet vergleichbares in H_2S nicht statt. Die Bildung von Hydrogensulfiden aus Sulfiden in flüssigem H_2S ist kinetisch stark gehemmt. Höhere Hydrate von einigen Sulfiden, die in die vorliegenden Untersuchungen einbezogen waren, sind leicht zugänglich (Na_2S bildet bekanntlich z.B. ein Penta- und ein Nonahydrat, Na_2S_4 ein Oktahydrat; Hinweise auf die Existenz höherer Hydrate des Natriumhydrogensulfids liegen vor). Hierzu analoge Thiohydrate konnten bisher nicht aufgefunden werden.

Für die Bildung höherer Thiohydrate sollten Kristallgitter größerer Ionen (kleinerer Ladungsdichte und damit vermindertem ionischen Charakter) günstig sein. Tetramethylammoniumhydrogensulfid - im Gegensatz zu Ammoniumhydrogensulfid - bildet bereits ein Trithiohydrat; Na_2S_4 zeigt im Vergleich zu Na_2S eine deutliche Tendenz zur Adduktbildung.

Für eine Fortsetzung der systematischen Untersuchungen bieten sich weiter vergrößerte Kationen an, wie z.B. entsprechend substituierte quarternäre Ammoniumverbindungen. Dabei sollten die organischen Gruppen als Substituenten am Stickstoffatom kein β-ständiges H-Atom besitzen, damit die Ammoniumverbindungen ausreichend stabil sind und kein Zerfall entsprechend der "HOFMANN-Eliminierung" möglich ist. Daher wären z.B. Tetra-(2,2-dimethylpropyl)-ammonium- und Tetrabenzylammonium-Kationen geeignet. Derartige Einflüsse des Kristallgitters könnten auch mit größeren Anionen (z.B. komplexen Thioanionen wie PS_4^{3-} bis SbS_4^{3-} oder Anionen von organischen Thiocarbonsäuren oder Tetraphenyloboraten) überprüft werden.

Eine bessere Löslichkeit in Schwefelwasserstoff wird auch bei größeren Ionen nicht zu erwarten sein, wie die bisherigen Ergebnisse unter Einbeziehung von Ethanolaminen zeigen, weil diese dann sterisch schwerer zu solvatisieren sind. Der Vergleich des Systems Pyridin-H_2S mit denen anderer Stickstoffbasen verdeutlicht, daß in H_2S lösliche Substanzen zwar polar, nicht aber stark ionisch sein können. Die hauptsächlich nur für wässrige Lösungen bekannten pK_S-Werte stellen auch für Systeme mit H_2S Anhaltspunkte zur Beurteilung der Säure-/Baseeigenschaften dar. Nur wesentlich schwächere Basen als Ammoniak, aliphatische Amine und Ethanolamine können Verbindungsphasen bilden, die unterhalb ihres Schmelzpunkts in flüssigem H_2S löslich sind. Die pK_S bzw. $pK_{(BH^+)}$-Werte für Mono-, Di- und Triethanolamin betragen 9,50, 8,88 und 7,76; bei letzterem tritt noch ein Hydrogensulfid-Salz auf. Die konjugate Säure des Pyridins ist mit einem pK_S-Wert von 5,23 bereits gegenüber H_2S (7,06) die stärkere Säure. Schwache Basen wie Pyridin könnten sicherlich 1:1-Phasen mit H_2S ausbilden, nur werden dann keine ionischen Bindungsmechanismen vorliegen. Weitere Untersuchungen mit variierter Basenstärke der Komponenten könnten zur Frage der Protonenübertragung und deren Einfluß auf die Festkörpereigenschaften und Kristallstrukturen näheren Aufschluß liefern.

4.2.2 SYSTEME MIT KOVALENTEN SULFIDEN

Als kovalente Sulfide werden hier solche Verbindungen betrachtet, in denen der direkte Bindungspartner eines Schwefelatoms eine nur geringfügig andere Elektronegativität aufweist. Dies trifft für einige anorganische Sulfide und alle organischen Schwefelverbindungen zu.

4.2.2.1 KOVALENTE ANORGANISCHE SULFIDE

Als direkter Bindungspartner für Schwefelatome (mit zudem auch nicht höherer Elektronegativität, um Akzeptorfunktionen für Wasserstoffbrücken in Konkurrenz zum Schwefel auszuschließen) kommen Atome wie Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel selbst in Betracht. In die Untersuchungen einbezogen wurden die Sulfide B_2S_3, CS_2, SiS_2, P_4S_{10} und S_8.

4.2.2.1.1 Das System B_2S_3 - H_2S

Als Verbindungsphase in diesem System ist bisher nur die Metathioborsäure $(HBS_2)_3$ beschrieben und chemisch charakterisiert worden (STOCK und POPPENBERG, 1901; WIBERG und STURM, 1953; WIBERG und STURM, 1955; HAGENMULLER und CHOPIN, 1962; GREENE und GILLES, 1962; THOMAS und TRIDOT, 1964; EDWARDS et al., 1966; GATES und EDWARDS, 1977). Die Kristallstruktur wurde bereits untersucht (SCHWARZ et al., 1973); bei einer Neubestimmung im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen konnten auch die Wasserstoffatome lokalisiert werden (siehe Kap. 6.6). Das System B_2S_3-$(HBS_2)_3$ als Teil des quasibinären Systems B_2S_3-H_2S war infolge der starken Glasbildung über den gesamten Konzentrationsbereich nicht zu vermessen. Ob der Mechanismus der weiteren Kondensation von $(HBS_2)_3$ über definierte, thermodynamisch stabile Zwischenprodukte verläuft, konnte mit DTA nicht geklärt werden. Es gelang bisher nicht, die homogenisierten Meßproben wieder zur Kristallisation zu bringen. Die weiteren DTA-Untersuchungen wurden daher auf das Teilsystem $(HBS_2)_3$-H_2S beschränkt. Auch hier erstarrten die Proben durchweg zunächst glasartig. Die Rekristallisation erfolgte jedoch in Aufheizphase bis ca. -120°C. Bei dieser Temperatur wurden die Proben längere

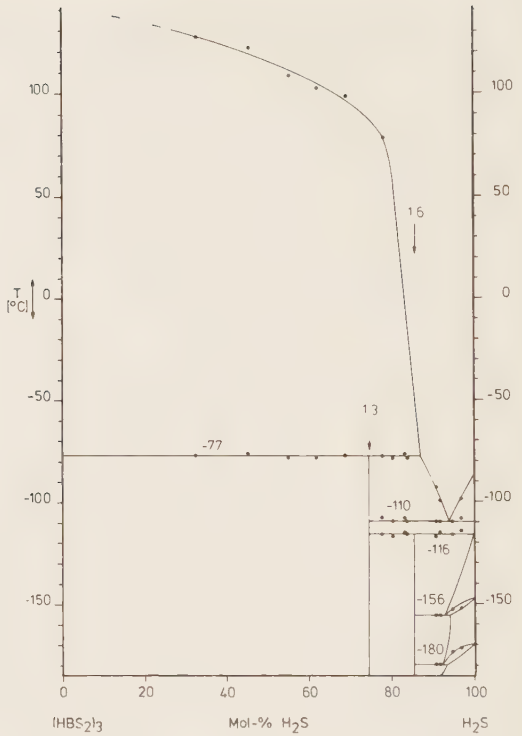


Abb. 4.8:

Das Phasendiagramm $(HBS_2)_3$ - H_2S

Zeit getempert, bevor sie erneut auf -196°C abgekühlt und vermessen wurden. Nur bei ausreichend langer Temperung konnten die nachfolgenden Ergebnisse erhalten werden:

Das Phasendiagramm (Abb. 4.8) zeigt zwei intermediäre Verbindungsphasen:

- Molverhältnis 1:3, Schmelzpunkt -77°C, inkongruent
- Molverhältnis 1:6, Zersetzung im Festkörper bei -116°C.

Die Zusammensetzung der Phase $(HBS_2)_3 \cdot 3H_2S$ entspricht der Summenformel $B(SH)_3$ und damit der in freier Form bisher nicht bekannten Orthothioborsäure. Auch die Formen der zugehörigen registrierten thermischen Effekte (breit, leicht strukturiert) deuten auf einen

Trimerisierungs-Mechanismus

$$3\ B(SH)_3 \xrightarrow{-77\,^{\circ}C} (HBS_2)_3 + 3H_2S$$

hin und nicht auf einen einfachen Schmelzvorgang.

Die Phase $(HBS_2)_3 \cdot 6H_2S$ ist nur im Festkörper unterhalb -116°C existent. Hier sollte es sich um das Monothiohydrat der Orthothioborsäure handeln, also um ein Addukt $(HS)_3B \cdot SH_2$, in dem das Boratom tetraedrisch koordiniert ist.

Damit sind die Phasenbeziehungen denen im entsprechenden Oxosystem sehr ähnlich. Auch hier erfolgt eine Kondensation der ortho-Säure zur meta-Säure (von Metaborsäure sind mehrere polymorphe Formen beschrieben) bei Temperaturerhöhung und eine langsame Hydrolyse der meta-Säure bei tieferen Temperaturen in Lösung. Ein Monohydrat der Orthoborsäure ist in kristalliner Form noch nicht aufgefunden worden, allerdings wird die Säureeigenschaft der Orthoborsäure durch die Wirkung als LEWIS-Säure unter Bildung von $B(OH)_4^-$-Ionen erklärt.

Schwefelwasserstoff bildet mit $(HS)_3B \cdot SH_2$ Mischkristalle. Die fest-fest-Umwandlungen des Schwefelwasserstoffs (Abb. 4.8) werden im Bereich oberhalb 85,7 mol-% um etwa 8 - 10°C niedriger registriert als in reinem H_2S (während diese in den anderen untersuchten Systemen unbeeinflußt sind).

Metathioborsäure wurde nach HAGENMULLER und CHOPIN (1962) durch Überleiten von H_2S über auf 800°C erhitztes amorphes Bor dargestellt (kommerziell erhältliches B_2S_3, z.B. Firma ALFA/VENTRON, erwies sich als ein Gemenge aus $(HBS_2)_3$, B_2S_3 und Bor). Die weitere Rei-

nigung erfolgte durch Sublimation in einseitig auf 300°C erhitzten, evakuierten Glasampullen, wobei im kälteren Teil lange, farblose Nadeln erhalten wurden. Das kristalline Material wies durchweg noch Verunreinigungen von Oxoborsäuren auf. Einerseits reagiert Metathioborsäure bereits mit Spuren von Feuchtigkeit, andererseits können Bor-Schwefel-Verbindungen bei höherer Temperatur mit ungeschützten Glasoberflächen quantitativ unter S/O-Austausch reagieren (KREBS, 1983). Reinste Metathioborsäure wurde durch Umkristallisieren aus unter Druck verflüssigtem Schwefelwasserstoff erhalten; Oxoborsäuren sind hierin praktisch unlöslich. Metathioborsäure schmilzt inkongruent bei 138°C, d.h. es tritt Zersetzung in höherkondensierte Thioborsäuren, schließlich B_2S_3 und H_2S ein, die im geschlossenen System weitgehend reversibel ist. Über diese thermische Zersetzung ist B_2S_3 in Reinsubstanz zugänglich, fällt dabei jedoch als röntgenamorphes Pulver, bei höheren Temperaturen zunächst als glasiger Festkörper an. Die Kristallisation ist stark gehemmt.

4.2.2.1.2 Das System CS_2 - H_2S

Aus einer ersten Untersuchung des Systems CS_2-H_2S mit thermischen Methoden (BILTZ und BRÄUTIGAM, 1927) ergab sich die Schlußfolgerung: "Indessen besteht vollkommene Sicherheit über die Existenz von zwei Verbindungen aus Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff". Hiernach soll ein bei -97°C inkongruent schmelzendes Hexathiohydrat und ein bei -102°C kongruent schmelzendes Monothiohydrat, das als "isomeres" der Trithiokohlensäure angesehen wird, existieren.

Bei thermodynamischen Untersuchungen des Systems $(H_2S\text{-}CS_2)_{flüssig}$ (GATTOW und KREBS, 1963) mit Hilfe von Dampfdruckmessungen soll eine bei -102°C in-

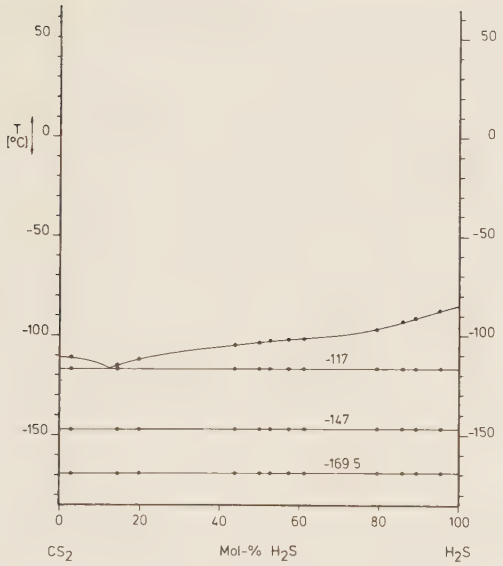


Abb. 4.9:

Das Phasendiagramm CS_2 - H_2S

kongruent schmelzende Verbindung $H_2S \cdot CS_2$ isoliert worden sein. Für die Verbindung werden thermodynamische Daten angegeben. Allerdings wird eingeräumt:

"Eine bei langsamem Schmelzen auftretende Entmischung deutet auf eine gewisse Instabilität des Adduktes bei höheren Temperaturen als -128°C hin". Hinweise auf ein Hexathiohydrat konnten nicht mehr erhalten werden.

Mit differenzthermoanalytischen Methoden konnte keine dieser intermediären Verbindungsphasen bestätigt werden. Das Phasendiagramm (Abb. 4.9) zeigt ein einfach eutektisches System.

Die Eutektikale bei -117°C und die fest-fest-Umwandlungen des Schwefelwasserstoffs bei -147°C und -169,5°C konnten noch bei H_2S-Konzentrationen von 2,8 mol-% als signifikante thermische Effekte registriert werden, was intermedi-

äre Verbindungsphasen ausschließt. Eine Vielzahl weiterer Messungen im Konzentrationsbereich um 50 mol-%, deren Meßpunkte aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 4.9 nicht eingetragen wurden, lieferten auch keine Hinweise darauf, daß eine 1:1-Phase evtl. nur knapp unterhalb ihres Schmelzpunktes stabil und weiter darunter metastabil ist (GATTOW und KREBS, 1963). Insbesondere konnten die Ergebnisse von BILTZ und BRÄUTIGAM (1927) weder in Aufheiz- noch in Abkühlphase mit verschiedenen Heiz-/Kühlraten nachvollzogen werden. Selbst ein "Tempern" der Proben über mehrere Tage bei Temperaturen zwischen -102°C und -120°C ergab keine anderen Resultate.

Der sehr flache Verlauf der Liquiduslinie im Bereich um 50 mol-% deutet darauf hin, daß eine erhebliche Tendenz zur Entmischung besteht. Probeninhomogenitäten aufgrund von Entmischungen könnten die früheren Untersuchungen in ihren Ergebnissen beeinträchtigt haben. Der steiler werdende Anstieg der Liquiduskurve oberhalb 80 mol-% H_2S könnte bei der Aufnahme der Abkühlkurven (BILTZ und BRÄUTIGAM, 1927) ein Hexathiohydrat vorgetäuscht haben.

Ergänzend wurde das System Trithiokohlensäure - H_2S untersucht. Das mit frisch präparierten Proben erhaltene Phasendiagramm zeigt ein einfach eutektisches System, Eutektikum bei -91°C und 93 mol-% H_2S. Neben den bekannten fest-fest-Umwandlungen des Schwefelwasserstoffs wurden bei -117°C durchgängig Effekte gemessen, die einer Phasenumwandlung der Trithiokohlensäure zugeschrieben werden (bei -62°C auftretende Effekte sind bisher nicht interpretierbar und erfordern weitere Untersuchungen). Mit zunehmender Lagerzeit der Meßproben änderten sich bestimmte Lagen und die Intensitäten der registrierten Effekte. Nach einigen Wochen entsprachen diese exakt denen des Systems

CS_2-H_2S (Abb. 4.9), wobei die zugehörigen molaren Konzentrationen einem irreversiblen Zerfall nach

$$SC(SH)_2 \longrightarrow CS_2 + H_2S$$

zugeordnet werden konnten. Trithiokohlensäure ist demnach metastabil, also keine thermodynamisch stabile Verbindungsphase im quasibinären System CS_2-H_2S.

Trithiokohlensäure ist detailliert charakterisiert (GATTOW und KREBS, 1963) und Kristallstrukturanalysen zweier, als α und β bezeichneten Modifikationen (Meßtemperatur -100°C und -133°C) liegen vor (GATTOW und KREBS, 1965; HENKEL und KREBS, 1979; KREBS et al., 1980).

Die Präparation der Trithiokohlensäure erfolgte nach GATTOW und KREBS (1963). Das Verfahren wurde insofern modifiziert, als im letzten Teilschritt bei der Umsetzung von $BaCS_3$ mit HCl unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet wurde, wodurch die Trithiokohlensäure als hellorange-farbenes Öl (bisher als dunkelrot beschrieben) erhalten werden konnte. Die Beständigkeit gegen den Zerfall in CS_2 und H_2S war, gegenüber in Gegenwart von Sauerstoff präparierten Produkten, deutlich erhöht. Das berichtete Schmelzen bei -26,9°C (GATTOW und KREBS, 1963) kann bestätigt werden.

4.2.2.1.3 Das System SiS_2 - H_2S

Siliciumdisulfid erwies sich als in H_2S praktisch unlöslich (Phasendiagramm Abb. 4.10); insofern entspricht das Verhalten dem von SiO_2 in Wasser.

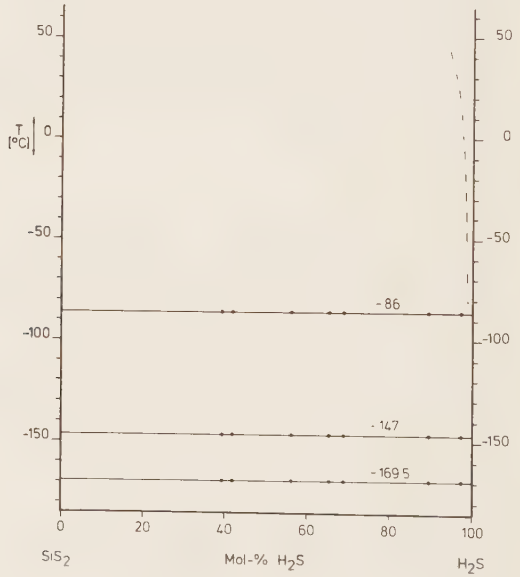


Abb. 4.10:

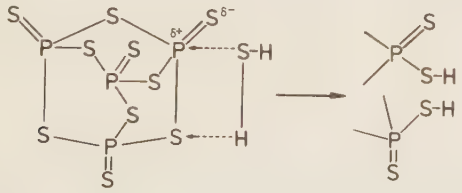
Das Phasendiagramm SiS_2 - H_2S

SiS_2 besitzt eine Faserstruktur, mit parallelen Ketten aus kantenverknüpften $-S_{2/2}SiS_{2/2}$-Tetraedern (ZINTL und LOOSEN, 1933) und ist auch in organischen Lösungsmitteln wie CCl_4 und Benzol unlöslich (HAAS, 1965, zit. Lit.). Die heftige Hydrolyse mit nur Spuren von Feuchtigkeit ist auf die größere Energie der Si-O-Bindung zurückzuführen.

4.2.2.1.4 Das System P_4S_{10} - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.11) zeigt zwei inkogruent schmelzende Verbindungsphasen, eine (bei -16°C) mit dem Molverhältnis 1:4, entsprechend der Summenformel $H_4P_2S_7$, und eine mit dem Molverhältnis 1:6 (bei -44°C) entsprechend H_3PS_4.

Diese Ergebnisse sind durch eine Thiohydrolyse-Reaktion von P_4S_{10} mit H_2S erklärbar: Das P_4S_{10}-Molekül (VOS et al., 1965) ist wie das von P_4O_{10} aufgebaut. Die Phosphoratome bilden die Ecken eines Tetraeders, mit sechs verbindenden Schwefelatomen auf den Kanten und weiteren vier, mit Doppelbindung zu den Phosphoratomen an den Spitzen des Tetraeders. An vier äquivalenten Stellen kann eine Addition von H_2S erfolgen, was zu einem Abbau gemäß dem folgenden Reaktionsschema führt:



Als stabiles Zwischenprodukt entsteht also zunächst Heptathiodiphosphorsäure $H_4P_2S_7$, die in einem analogen Abbauschritt zur Orthothiophosphorsäure H_3PS_4 thiohydrolysiert werden kann. Heptathiophosphorsäure ist demnach bis -16°C, Orthothiophosphorsäure unterhalb -44°C existent.

Im Gegensatz zur Kondensation der Orthophosphorsäure erfolgt hier die Rückreaktion nicht über entsprechende meta-Säuren, sondern die Heptathiodiphosphorsäure zerfällt

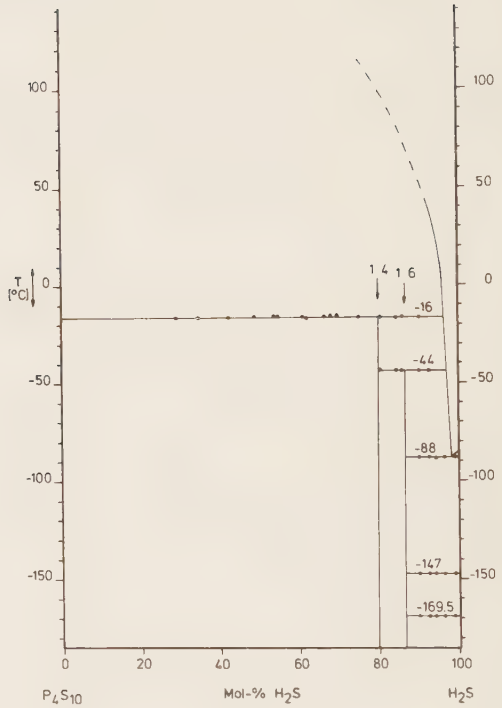


Abb. 4.11:

Das Phasendiagramm P_4S_{10} - H_2S

bei -16°C direkt in das Thioanhydrid und H_2S:

$$4\ H_3PS_4 \underset{-44\,^\circ C}{\overset{-2H_2S}{\rightleftharpoons}} 2\ H_4P_2S_7 \underset{-16\,^\circ C}{\overset{-4H_2S}{\rightleftharpoons}} P_4S_{10}$$

Die Thiophosphorsäuren konnten damit erstmals in Reinsubstanz dargestellt werden. Bei früheren Versuchen (SCHMIDT und RESCH, 1957) wurde unter den dort angewandten Bedingungen zwischen H_2S und P_4S_{10} keine Reaktion festgestellt. Orthothiophosphorsäuren konnte lediglich aus ihrem Natriumsalz und HCl bei tiefen Temperaturen in

etherischer Lösung erhalten werden und ihr Zerfall in "Anhydrosulfid" und H_2S oberhalb -20°C (SCHMIDT und WIEBER, 1963) wird als irreversibel beschrieben (Anm.: Bei dieser Temperatur muß bereits Kondensation zu Heptathiodiphosphorsäure, wenn nicht gar oberhalb -16°C weitere zu P_4S_{10} vorgelegen haben). Die Ergebnisse von Titrationsexperimenten zur Ermittlung der Dissoziationskonstanten von Thiophosphorsäuren (PEACOCK und NICKLESS, 1969) erscheinen wegen der Meßtemperaturen zwischen +15°C und +20°C nunmehr sehr zweifelhaft.

P_4S_{10} dissoziiert beim Schmelzen unter Abspaltung eines terminalen Schwefelatoms in P_4S_9 und Schwefel (DEMARCQ, 1981). Derzeit kommerziell erhältliches P_4S_{10} ist, gerade weil es meist als destillativ gereinigt angeboten wird, noch durchweg infolge dieser Redox-Dissoziation verunreinigt. Für die Systemuntersuchungen wurde P_4S_{10} der Firma VENTRON eingesetzt, das durch Extraktion mit CS_2 (THAMM et al., 1982, zit. Lit.) weiter gereinigt wurde.

Ergänzend wurde das System P_4O_{10}-H_2S untersucht (Abb. 4.12). Dabei erwies sich P_4O_{10} entgegen früheren Untersuchungen (QUAM, 1925) in flüssigem H_2S als praktisch unlöslich. Hinweise auf Thiohydrolyse konnten nicht erhalten werden. Die Eutektikale ist mit -86°C kaum unter den Schmelzpunkt von reinem H_2S abgesenkt. Bei Meßproben, die nur mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und dann vermessen wurden, konnten die fest-fest-Umwandlungen des Schwefelwasserstoffs und die Eutektikale durchgängig als signifikante Effekte registriert werden. Mit zunehmender Zeit der Lagerung der Meßproben bei Temperaturen zwischen -60°C und -100°C vor der eigentlichen Vermessung nahmen die Intensitäten der thermischen Effekte unterhalb 50 mol-%

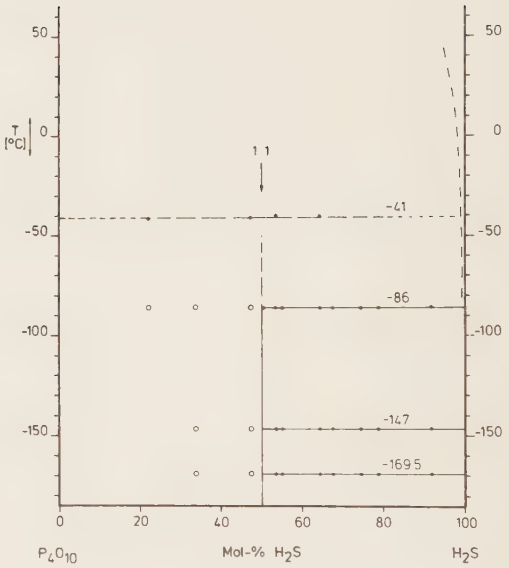


Abb. 4.12:

Das Phasendiagramm
P_4O_{10} - H_2S

H_2S ab (aber selbst bei Proben, die mehrere Tage bis Wochen bei den o.g. Temperaturen getempert wurden, waren die thermischen Effekte noch schwach vorhanden). In Aufheizung zeigten sich im Bereich -41°C zusätzliche breite, flache Effekte mit einem Intensitätsmaximum bei 50 mol-%. Dies deutet auf eine erhebliche Tendenz zur Adduktbildung bzw. Adsorption hin. Die thermischen Effekte bei -41°C sollten daher der Desorption des Schwefelwasserstoffs von der P_4O_{10}-Matrix entsprechen.

Diese Überprüfung war deshalb von Interesse, weil P_4O_{10} generell zur Trocknung des für die Systemuntersuchungen eingesetzten Schwefelwasserstoffs verwendet werden sollte.

4.2.2.1.5 Das System S_8 - H_2S

Schwefel erwies sich entgegen früheren Feststellungen (QUAM, 1925) in H_2S als praktisch unlöslich, was schon aus der geringen Schmelzpunktdepression des Schwefelwasserstoffs (Phasendiagramm Abb. 4.13) ersichtlich ist.

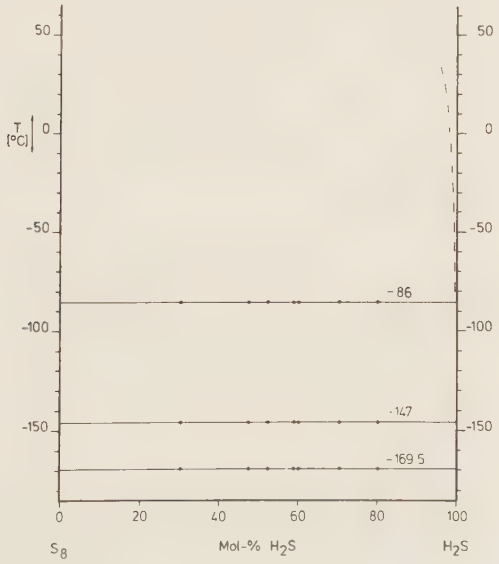


Abb. 4.13:

Das Phasendiagramm S_8 - H_2S

Bei den DTA-Messungen wurden die von H_2S verursachten thermischen Effekte schwächer registriert als in anderen Systemen mit vergleichbaren Absolutmengen an freiem Schwefelwasserstoff (bei geringen H_2S-Konzentrationen waren sie nur noch mit elektronischer Signalverstärkung zu registrieren und wurden nicht in Abb. 4.13 aufgenommen). Dies deutet auf eine erhebliche Adsorption von H_2S an Schwefel hin. Evtl. liegt eine Mischkristallbildung vor. Diskrete Adduktphasen konnten nicht nachgewiesen werden.

4.2.2.2 ORGANISCHE SULFIDE

In die Untersuchungen einbezogen wurden bisher die folgenden Substanzen: Thiophenol als Beispiel eines Thiols, Tetramethylthioharnstoff und Dimethylthioformamid als Verbindungen mit Thiocarbonylgruppen, Tetrahydrothiophen als ein Ether und Thiophen als zudem aromatische Substanz. Die beiden letzteren Verbindungen wurden auch wegen der Ähnlichkeit zu Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid, einem in der Großtechnik (SULFINOL®-Prozeß) wichtigen Absorptionsmittel, ausgewählt.

4.2.2.2.1 Das System Thiophenol - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.14) zeigt ein einfach eutektisches System.

Im Thiophenolmolekül ist das Schwefelatom durch den mesomeren Effekt der Phenylgruppe negativiert. Die Voraussetzungen für eine Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung sind damit sogar günstiger als bei aliphatischen Thiolen. Dennoch treten hier keine Verbindungsphasen auf, die Rückschlüsse auf derartige Wechselwirkungen zuließen.
Zur Kristallstruktur des Thiophenols siehe Kap. 6.5.

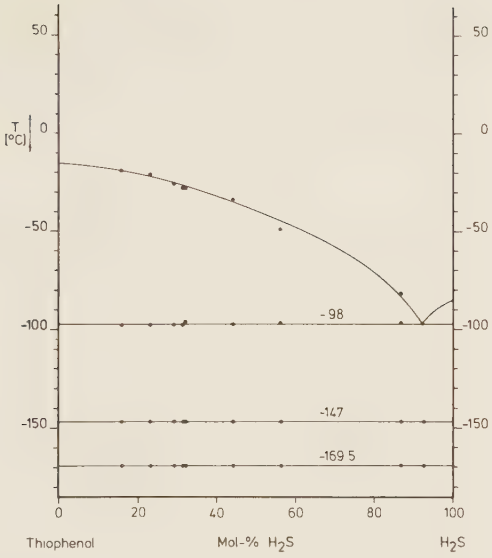


Abb. 4.14:

Das Phasendiagramm Thiophenol - H_2S

4.2.2.2.2 Das System Tetramethylthioharnstoff - H_2S

Das Phasendiagramm konnte noch nicht vollständig erstellt werden, weil oberhalb von 50 mol-% H_2S extreme Glasbildung auftritt. Diese Proben sind bei Raumtemperatur einphasig flüssig.

Es liegt zumindest eine intermediäre Verbindungsphase vor: Bis 50 mol-% H_2S wurden bei -2,5°C thermische Effekte zunehmender Intensität registriert, die der Peritektikalen dieser Verbindung zugeordnet werden.

Tetramethylthioharnstoff ist als Systemkomponente von Interesse, weil hier die Elektronendichte am Schwefelatom der Thiocarbonylgruppe durch Mesomerie erhöht ist (siehe

Kap. 6.5). Durch die Methylgruppen wird eine Käfigbildung als Voraussetzung für Einschlußverbindungen wie bei Harnstoff und Thioharnstoff blockiert. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um die Art der Bindung von H_2S an dieses Molekül aufzuklären.

4.2.2.2.3 Das System Dimethylthioformamid - H_2S

Die Untersuchungen ergaben, daß Dimethylthioformamid in flüssigem H_2S nicht stabil ist und damit schon nach relativ kurzer Zeit kein quasibinäres System mehr vorliegt.

Frisch präparierte Meßproben zeigten eine intermediäre Verbindungsphase mit dem Molverhältnis 1:2, die bei -99°C inkongruent schmilzt. Bei wenigen Tage alten Proben sind die zugehörigen Effekte nicht mehr nachweisbar und andere, hauptsächlich im Bereich -108°C, treten auf. Der Inhalt der Meßampullen verfärbt sich zunehmend von hellgelb nach braun. Derart gealterte Meßproben wurden in einem speziellen Autoklaven geöffnet und der Ampulleninhalt massenspektroskopisch untersucht: Es wurden Hinweise auf eine Vielzahl von Molekülen und Molekülfragmenten erhalten. Eine Erklärung dieser Spektren besteht in einer Art Verseifung des Dimethylthioformamids in H_2S mit den Zwischenstufen Dimethylamin und Dithioameisensäure. Das Dimethylamin kann sowohl ein Thioformiat, als auch ein Hydrogensulfid bilden; Dithioameisensäure neigt zur Polymerisation und oligomere Zwischenstufen können durch Salzbildung stabilisiert werden.

Eine vollständige Untersuchung der Phasenbeziehungen in diesem System wird auch in Zukunft kaum möglich sein. Hinweise auf die Art der (ersten) intermolekularen Wechsel-

wirkungen könnte ein Vergleich mit dem analogen Oxosystem liefern: Im System Dimethylformamid-H_2O ist ebenfalls eine 1:2-Verbindung beschrieben (BLANKENSHIP und CLAMPITT, 1950).

4.2.2.2.4 Das System Tetrahydrothiophen - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.15) zeigt, daß eine intermediäre Verbindungsphase mit dem Molverhältnis 1:1 vorliegt, die bei -126°C kongruent schmilzt.

Hier liegt eine Analogie zum System Dimethylether-H_2S vor, in dem ein Maximum der Liquiduskursve eine Verbindung $(CH_3)_2O \cdot H_2S$ mit dem Schmelzpunkt -148,6°C ausweist (BAUME und PERROT, 1914).

4.2.2.2.5 Das System Thiophen - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.16) zeigt eine intermediäre Verbindungsphase $6C_4H_4S \cdot H_2S$, die bei -90°C inkongruent schmilzt.

Das Molverhältnis von 6:1 läßt darauf schließen, daß hier eine Einschlußverbindung von H_2S in einem Wirtsgitter aus Thiophenmolekülen vorliegen könnte. Ein derartiges Molekülgerüst ist bisher von Thiophen in Kristallstrukturen nicht beschrieben.

Erwartungsgemäß sind die Verhältnisse anders als im System Tetrahydrothiophen-H_2S. Eine entsprechende 1:1-Phase tritt nicht auf. Da im Thiophenmolekül die p-Elektronen des Schwefelatoms in das aromatische System einbezogen sind, liegt dort eine positive Partialladung vor und eine Akzeptorfunktion für intermolekulare Wechselwirkungen mit H_2S ist erschwert.

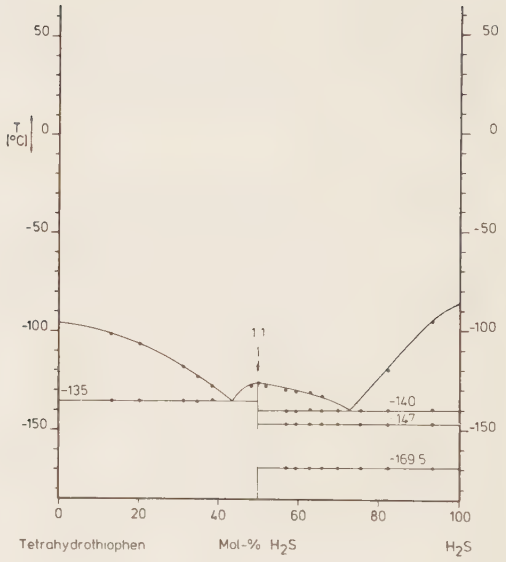


Abb. 4.15:

Das Phasendiagramm Tetrahydrothiophen - H_2S

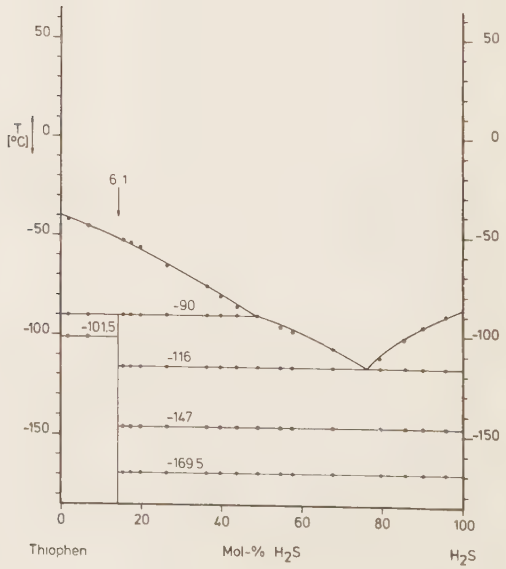


Abb. 4.16:

Das Phasendiagramm Thiophen - H_2S

4.2.2.3 ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNGEN

Das allgemeine Schema der Reaktionen und Wechselwirkungen von anorganischen Sulfiden in H_2S ist vielfach dem Verhalten der entsprechenden Oxide in Wasser sehr ähnlich. Insbesondere die Systeme B_2S_3-H_2S und P_4S_{10}-H_2S sind hierfür Beispiele. Hinweise auf Thiohydrate anorganischer Sulfide, Verbindungsphasen mit Wasserstoffbrückenbindung zu mindestens einem H_2S-Molekül, konnten bisher nicht erhalten werden. Hierin besteht ein wesentlicher Unterschied zu Oxosystemen.

Große Moleküle, wie das polymere SiS_2 und S_8, werden nicht solvatisiert. Hier dürfte die Gitterenergie, die Wechselwirkung der Moleküle untereinander, größer sein, als die Solvatationsenergie, die mögliche Wechselwirkung mit H_2S-Molekülen.

Die Unterschiede im Reaktionsverhalten der kovalenten anorganischen Sulfide mit H_2S und H_2O ist in der wesentlich größeren Affinität der Elemente zum Sauerstoff und der dabei größeren Bindungsenergie begründet. Die Hydrolyse der Sulfide verläuft irreversibel unter H_2S-Abspaltung.

Ergänzende Untersuchungen sollten mit reaktiveren Sulfiden, wie z.B. Siliciummonosulfid und denen niederer Oxidationsstufen des Phosphors, durchgeführt werden.

Wenig polare organische Sulfide, die in Wasser unlöslich sind, erwiesen sich in flüssigem Zustand mit dem ebenfalls wenig polaren Schwefelwasserstoff als vollständig mischbar. Molekulare Addukte in fester Phase sind hier nicht selten. Während Thiophenol (als Beispiel eines Thiols) und CS_2 (als ein unpolares Thioketon) keine stabilen Addukte bilden, sind intermolekulare Wechselwirkungen zwischen H_2S und polaren Thioketonen (negativiertes Schwefelatom

der C=S-Gruppe) wahrscheinlich und bei Thioethern ist am Beispiel des Tetrahydrothiophens eine 1:1-Verbindung nachgewiesen. Ob dabei Wasserstoffbrückenbindung oder eine andere Art intermolekularer Wechselwirkung vorliegt, kann nur die vollständige Aufklärung der jeweiligen Kristallstruktur beweisen.

Für weitere Untersuchungen mit dem Ziel, S-H···S-Wasserstoffbrückenbindung aufzufinden, sollten von den organischen Sulfiden die genannten Thioketone und Thioether am ehesten aussichtsreich sein. Schwefelatome, die nicht durch induktive oder mesomere Effekte stark aktiviert sind (und Thiolgruppen wohl allgemein), lassen in kristallinen Festkörpern keine Akzeptorfunktion für S-H···S-Wasserstoffbrückenbindung von einem H_2S-Molekül erwarten.

Generell müssen endgültige Aussagen über spezielle intermolekulare Wechselwirkungen und geometrische Zusammenhänge im festen Zustand Analysen der Kristallstrukturen vorbehalten bleiben. Verbindungsbildung, beobachtet als Auftreten einer intermediären Phase, ist kein sicherer Beweis für (spezifische) zwischenmolekulare Kräfte, da sie einfach das Resultat einer günstigen molekularen Packung sein kann. Andererseits können (hier insbesondere bei organischen Verbindungen) erhebliche Wechselwirkungen in gasförmiger und/oder flüssiger Phase vorhanden sein, selbst wenn Verbindungsbildung in Form intermediärer fester Phasen nicht beobachtet wird.

4.2.3 SYSTEME MIT NICHTSULFIDISCHEN KOMPONENTEN

In diesen Systemen kann Schwefelwasserstoff keine intermolekularen Wechselwirkungen zu Schwefelatomen von Substanzen, die als Randkomponenten eingesetzt werden, aus-

bilden. Die untersuchten Systeme werden nach den eingesetzten Substanzen eingeteilt in solche, die in großtechnischen Verfahren Verwendung finden, Oxo- und Hydroxoverbindungen sowie starke Säuren.

4.2.3.1 TECHNISCHE ABSORBENTIEN FÜR H_2S

Zu den wichtigsten, in großtechnischen Verfahren in Waschflüssigkeiten enthaltenen Substanzen zur Extraktion saurer Gasbestandteile, wie in diesem Fall H_2S, gehören Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan), N-Methylpyrrolidon (NMP), Methanol und Ethanolamine. Sulfolan und die Ethanolamine werden dabei in wäßriger Lösung eingesetzt. Bei Beschränkung auf die quasibinären Systeme sollte geprüft werden, ob spezielle molekulare Addukte mit H_2S auftreten. Die Ergebnisse der Systemuntersuchungen mit Ethanolaminen wurden bereits bei "Sulfiden von Stickstoffbasen" (Kap. 4.2.1.2) vorgestellt. Das System Methanol-H_2S wird im Zusammenhang der "Oxo- und Hyroxoverbindungen" (Kap. 4.2.3.2) beschrieben.

4.2.3.1.1 Das System Sulfolan - H_2S

Im System Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan)-H_2S treten zwei intermediäre Verbindungsphasen auf (Phasendiagramm Abb. 4.17):

- Molverhältnis 3:1, Schmelzpunkt -72°C, inkongruent
- Molverhältnis 1:2, Schmelzpunkt -92°C, inkongruent

letztere zeigt eine Phasenumwandlung bei -133°C.

Die relativ niedrigen Zersetzungspunkte der Verbindungsphasen lassen auf eine nur schwache Affinität zwischen Sulfolan und H_2S schließen. Die stark polare Substanz ist mit H_2S in flüssiger Phase jedoch vollständig mischbar.

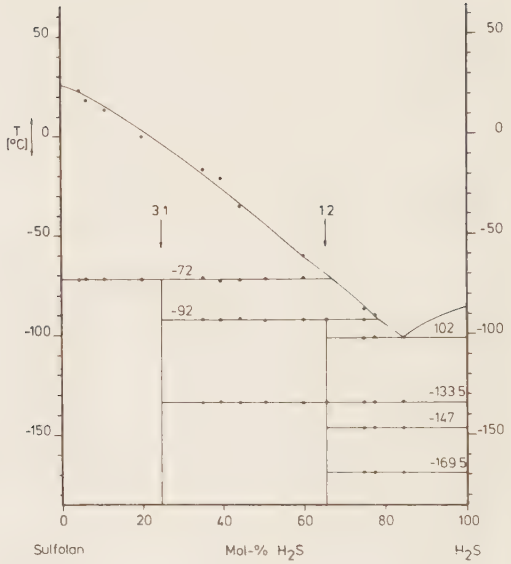


Abb. 4.17:

Das Phasendiagramm
Sulfolan - H_2S

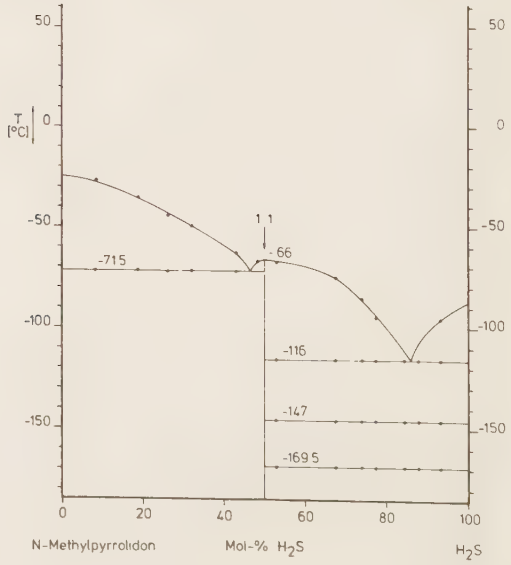


Abb. 4.18:

Das Phasendiagramm
N-Methyl-
pyrrolidon - H_2S

In der Technik ist Sulfolan Grundsubstanz des SULFINOL®-Verfahrens. Dabei wird es in wässriger Lösung eingesetzt. Zur Erhöhung der Selektivität gegenüber H_2S wird Diisopropanolamin zugesetzt. Es kann daher angenommen werden, daß der Mechanismus dieses Extraktionsverfahrens in einer Bindung des Schwefelwasserstoffs hauptsächlich als Diisopropanolammonium-hydrogensulfid besteht und dieses Salz in der Sulfolan-Waschflüssigkeit gelöst wird.

Eine gewisse Ähnlichkeit könnte zu den Systemen Tetrahydrothiophen-H_2S (Monothiohydrat) und Thiophen-H_2S (vermutete Einschlußverbindung, Molverhältnis 6:1) bestehen und damit auch eine Analogie zu den dort vorliegenden Bindungsmechanismen.

4.2.3.1.2 Das System N-Methylpyrrolidon - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.18) zeigt eine intermediäre Verbindungsphase mit dem Molverhältnis 1:1, die bei -66°C kongruent schmilzt.

Das PURISOL®-Verfahren der Fa. LURGI zur Absorption saurer Gasbestandteile wie H_2S arbeitet mit N-Methylpyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel. Die erkennbare Affinität von NMP zu Schwefelwasserstoff ist in dessen basischen Eigenschaften begründet (der Schmelzpunkt der 1:1-Phase liegt höher, als bei anderen molekularen Addukten von H_2S, aber wesentlich tiefer, als bei Hydrogensulfiden von Aminen).

4.2.3.2 OXO- UND HYDROXOVERBINDUNGEN

In die Untersuchungen einbezogen wurden als Oxo- bzw. Hydroxoverbindungen Wasser sowie seine "Derivate" Methanol und Phenol. Ein direkter Vergleich der potentiellen Was-

serstoffbrückenbindungssysteme sollte hier ermöglicht werden. Bei Ethern wird ein 1:1-Addukt als gegeben angenommen (siehe Kap. 4.2.2.2.4).

4.2.3.2.1 Das System H_2O - H_2S

Im System H_2O-H_2S tritt eine Verbindungsphase mit dem Molverhältnis 6:1 auf (Phasendiagramm Abb. 4.19). Oberhalb 29°C liegen Wasser und unter Druck verflüssigtes H_2S als nicht mischbare Phasen vor.

Ein bei Raumtemperatur festes Schwefelwasserstoffhydrat ist seit mehr als hundert Jahren bekannt und wurde mit - anfänglich viel zu hohen - unterschiedlichen Wassergehalten beschrieben (v. STACKELBERG, 1949; zit. Lit.). Es handelt sich bei diesem Gashydrat um ein Clathrat (12 Å-Typ, kubisch), dem bei idealer Hohlraumbesetzung die Zusammensetzung $46H_2O{\cdot}8H_2S$ (entsprechend dem Molverhältnis 5,75:1) zukommt (JEFFREY und McMULLAN, 1967, zit. Lit.). Eine sichere Unterscheidung zwischen 14,81 mol-% ($46H_2O{\cdot}8H_2S$) und 14,29 mol-% ($6H_2O{\cdot}H_2S$) konnte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht getroffen werden. Eine gewisse Phasenbreite dieses Gashydrats ist zudem nicht auszuschließen.

Die nur geringe Mischbarkeit von H_2O und H_2S mag überraschend sein, wenn man nur davon ausgeht, daß es sich um homologe Verbindungen handelt. Die einfache Regel "similia similibus solvuntur" ist dennoch sinnvoll, kommt doch gerade in der Nichtmischbarkeit dieser homologen Verbindung die Diskrepanz in den Eigenschaften (z.B. Polarität, Wasserstoffbrückenbindung) zum Ausdruck.

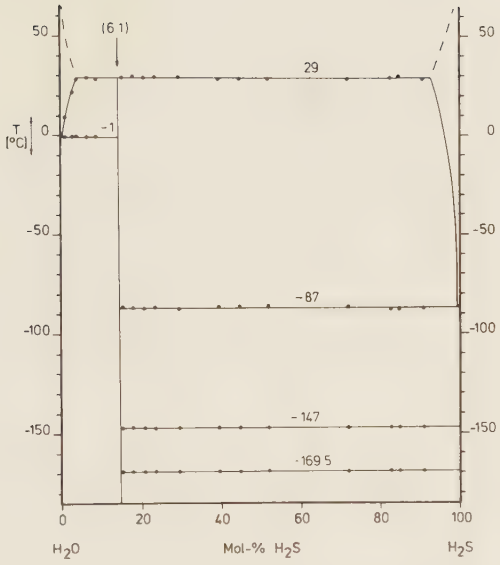


Abb. 4.19:

Das Phasendiagramm
H_2O - H_2S

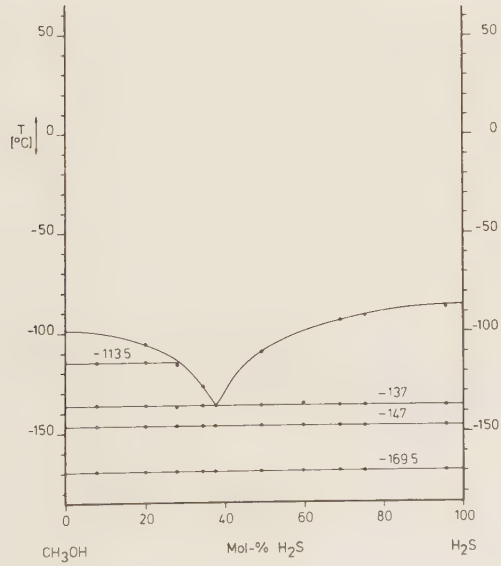


Abb. 4.20:

Das Phasendiagramm
Methanol - H_2S

4.2.3.2.2 Das System Methanol - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.20) zeigt ein einfach eutektisches System.

Beim RECTISOL®-Prozeß (RANKE, 1973) wird Methanol im Temperaturbereich -30°C bis -75°C zur Reinigung von Druckgasen - und dabei auch zur Absorption von H_2S - eingesetzt. Die Untersuchungen der Phasenbeziehungen zeigen, daß das Verfahren lediglich auf dem Lösungsvermögen von Methanol in flüssigem Zustand bei tiefen Temperaturen beruht.

Die bisher nur aus Liquidus-Effekten hergeleitete Beschreibung eines Eutektikums in diesem System (BAUME und PERROT, 1914) kann bestätigt werden.

4.2.3.2.3 Das System Phenol - H_2S

Das Phasendiagramm des Systems Phenol-H_2S (Abb. 4.21) zeigt eine intermediäre Verbindungsphase mit dem Molverhältnis 3:1, die bei 50°C kongruent schmilzt.

Aus ersten Untersuchungen (TERRES und VOLLMER, 1935) wurde auf die Existenz einer Verbindung mit dem Molverhältnis 2:1 geschlossen, das auch bei weiteren experimentellen Arbeiten (NIKITIN, 1940) zugrundegelegt wurde. Durch die später erkannte Analogie zu Einschlußverbindungen des Phenols mit anderen Molekülen in den Hohlräumen und durch die Analyse der Käfigstruktur (v. STACKELBERG et al., 1958) wurde das Molverhältnis 3:1 sichergestellt (siehe Kap. 6.5).

Die Einschlußverbindung ist nicht von speziellen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs bestimmt. Die Käfige werden durch homodrome Sechsringe von O-H···O-Was-

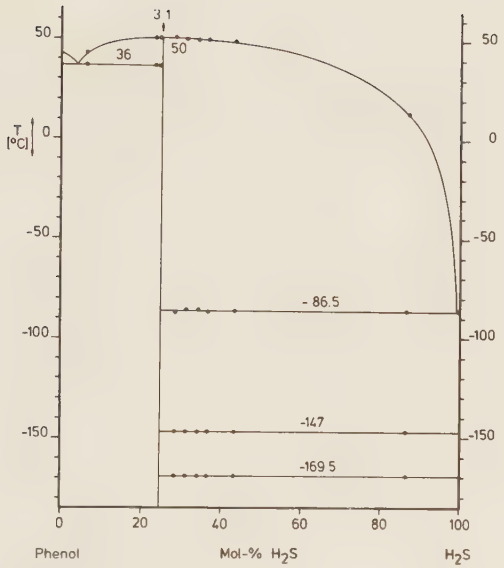


Abb. 4.21:

Das Phasendiagramm Phenol - H_2S

serstoffbrücken aufgebaut. H_2S ist lediglich in den Hohlräumen locker eingelagert. Derartige Clathrate sind auch von Hydrochinon (HO und MAK, 1982) bekannt.

Phenol bzw. das Clathrat ist bei tiefen Temperaturen nur wenig in H_2S löslich, wie schon die relativ geringe Schmelzpunktdepression des Schwefelwasserstoffs ausweist. Hier zeigt sich erneut die Stabilität der O-H···O-Wasserstoffbrückenbindung in flüssigem H_2S. Thiophenol bildet keine Verbindungsphase und ist erheblich besser löslich (siehe Kap. 4.2.2.2.1; Abb. 4.14).

4.2.3.3 STARKE SÄUREN

Zu Systemen mit Komponenten, die als Protonendonatoren oder starke Elektronenpaarakzeptoren fungieren können, liegen aus früheren Arbeiten eine Vielzahl von Einzelergebnissen vor, die mit sehr unterschiedlichen Methoden erhalten wurden:

Aus dem kontinuierlichen Verlauf der Erstarrungskurve des Systems $HCl-H_2S$ wurde auf eine lückenlose Mischkristallbildung geschlossen (BAUME und GEORGITSES, 1914). Auch aus Dampfdruckmessungen an den Systemen $HBr-H_2S$ und $HI-H_2S$ (STEELE und BAGSTER, 1910) wurden entsprechende Schlüsse gezogen.

Die Lewissäuren BF_3 und BCl_3 bilden tiefschmelzende 1:1-Addukte. Aufgrund der Erstarrungskurven in diesen Systemen, die "schwer reproduzierbar" waren, wurden höhere Thiohydrate wie $BF_3 \cdot 7H_2S$ (GERMANN und BOOTH, 1926) und $BCl_3 \cdot 12H_2S$ (RALSTON und WILKINSON, 1928) vermutet. Für die Existenz des letzteren haben sich bei erneuten Experimenten mit BCl_3 jedoch keine Anhaltspunkte mehr ergeben (MARTIN, 1945).

Hinweise auf Thiohydrate von einigen niedrigschmelzenden Halogeniden der Elemente Al, Be, Sn, Ti wurden insbesondere aus Dampfdruckmessungen erhalten (BILTZ und KEUNECKE, 1925). Die Verbindung $AlBr_3 \cdot H_2S$ ist durch eine erste Kristallstrukturanalyse (mit Ausnahme der Lage der Wasserstoffatome) charakterisiert (WEISS et al., 1956). Einige der früheren Ergebnisse sind widersprüchlich, wie sich insbesondere am Beispiel des Aluminiumchlorids zeigt: Ein Thiohydrat $AlCl_3 \cdot H_2S$ ist erstmals von WÖHLER (1827) berichtet worden. Nach Analysen von BAUD (1904) soll es sich nur um ein Hemithiohydrat handeln. QUAM (1925) beschreibt $AlCl_3$ als in H_2S unlöslich und nicht reaktiv.

BILTZ und KEUNECKE (1925) bestätigen die Ergebnisse von WÖHLER, während RALSTON und WILKINSON (1928) kein Thiohydrat mehr auffinden konnten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst - nicht zuletzt um die vorgenannten Widersprüche zu klären - das System $AlCl_3$-H_2S vollständig untersucht. Mit weiteren Systemkomponenten (HF, BF_3, BCl_3, $AlBr_3$, $SnCl_4$) konnten nur Voruntersuchungen durchgeführt werden. Zur Fragestellung der Thiohydrolyse unter Zersetzung von Schwermetallsalzen in H_2S ergab sich, daß bereits Spuren von Wasser eine Umsetzung gemäß

$$Me_nX_m + m/2\ H_2S \xrightarrow{(H_2O)} Me_nS_{m/2} + m\ HX$$

katalysieren können, während im absolut wasserfreien System einige dieser Salze gegen H_2S inert sind.

4.2.3.3.1 Das System $AlCl_3$ - H_2S

Das Phasendiagramm (Abb. 4.22) zeigt zwei intermediäre Verbindungsphasen:

- Molverhältnis 1:1, Schmelzpunkt 71°C, inkongruent
- Molverhältnis 1:3, Schmelzpunkt -73°C, inkongruent

Bei der 1:1-Phase (siehe Kap. 6.6) handelt es sich um eine komplexe Säure mit tetraedrisch koordiniertem Aluminiumatom, der die Formel $H[AlCl_3SH]$ zukommt.

Die Kristallstruktur der 1:3-Phase konnte noch nicht aufgeklärt werden. Die bisherigen Ergebnisse deuten auf eine sehr starke Fehlordnung der Cl- und S-Atomlagen hin. Hier könnte ein Kristallaufbau aus $AlCl_3(SH)_3$-Oktaedern

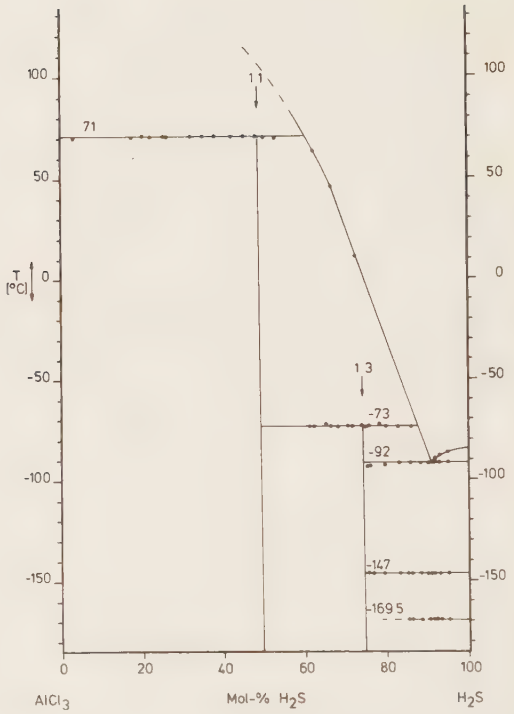


Abb. 4.22:

Das Phasendiagramm $AlCl_3$ - H_2S

vorliegen, wobei die Oktaeder über Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Diese Verbindungsphase könnte daher als komplexe Säure mit der Formel $H_3[AlCl_3(SH)_3]$ beschrieben werden.

4.2.3.4 ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNGEN

Für die in der Großtechnik wichtigen Substanzen zur weitgehend selektiven Entfernung von H_2S aus Gasen zeigten sich unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen:

- Ethanolamine, die in wässriger Lösung eingesetzt werden, sind durch Hydrogensulfidbildung wirksam.

- Sulfolan hat als schwach saure Substanz keine besondere Affinität zu H_2S. Hier dürfte das im SULFINOL®-Verfahren dem wässrigen System zugesetzte Diisopropanolamin (ebenfalls infolge Hydrogensulfidbildung) entscheidend für die Selektivität gegenüber Schwefelwasserstoff als auszuwaschendem Gasbestandteil sein.

- Das beim PURISOL®-Verfahren verwendete N-Methylpyrrolidon ist eine schwache Base. Das auftretende 1:1-Addukt ist zwar tiefschmelzend, das kongruente Schmelzverhalten läßt jedoch auf eine erhebliche Wechselwirkung auch in flüssiger Phase schließen.

- Der als selektiv gegenüber H_2S geltende RECTISOL®-Prozeß auf der Grundlage von Methanol stellt dagegen ein rein physikalisch wirkendes Lösungsverfahren bei tiefen Temperaturen und unter Druckanwendung dar. Hier zeigt sich keine Tendenz zur Verbindungsbildung. Es ist lediglich Mischbarkeit in flüssiger Phase gegeben.

Aus der Untersuchung der Oxo- bzw. Hydroxoverbindungen geht hervor, daß starke O-H···O-Wasserstoffbrücken gegenüber O-H···S- oder S-H···O-Wechselwirkungen überwiegen und es dabei auch in flüssiger Phase zu Entmischungen kommt. Während die Kristallstrukturen von H_2O und Phenol durch Wasserstoffbrücken geprägt sind, ist dies bei H_2S und Thiophenol nicht der Fall. Als Verbindungsphasen treten lediglich Clathrate auf, indem H_2O und Phenol durch O-H···O-Wasserstoffbrücken Käfige bilden, in die H_2S-Moleküle eingelagert werden. Besondere Bindungskräfte zu den eingeschlossenen Molekülen treten nicht auf; dieselben Wirtsgitter werden mit einer Vielzahl verschiedener Gastmoleküle gebildet.

Verbindungen geringerer Polarität wie aliphatische Alkohole, deren Moleküle schwächere Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen ausüben, sind dagegen in flüssiger Phase mit H_2S mischbar. Feste Verbindungsphasen, d.h. heterogene S/O- oder O/S-Donor-Akzeptorsysteme für Wasserstoffbrükken, sind nicht nachweisbar. Erst mit Ethern sind in kristallinen Festkörpern bei tiefen Temperaturen S-H···O-Wasserstoffbrückenbindungen möglich.

LEWIS-Säuren sind als Elektronenpaarakzeptoren potentiell zur Bildung von Addukten mit H_2S befähigt, wie auch anhand des Beispiels Aluminiumchlorid aufgezeigt werden konnte. Die Kristallstruktur der 1:1-Verbindung $H[AlCl_3SH]$ zeigt Moleküle mit tetraedrisch koordiniertem Aluminium. In Systemen mit LEWIS-Säuren treten auch höhere Thiohydratphasen auf. Diese könnten durch Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralatoms oder durch Einlagerung von H_2S-Molekülen in Hohlräumen der jeweiligen Struktur gebildet werden. Ersteres ist im Fall des Systems $AlCl_3$-H_2S wahrscheinlicher. Bei höheren Thiohydraten von Halogeniden der Elemente Sn und Ti dürfte ebenfalls eine Erhöhung der Koordinationszahlen bevorzugt sein oder zumindest einen wesentlichen Beitrag leisten.
Genaue Aufklärung können nur Analysen von Kristallstrukturen dieser Verbindungen liefern. Dabei sind auch interessante Erkenntnisse über die Wasserstoffbrückenbindungen in solchen festen Säuren zu erwarten.

4.3 DISKUSSION UND AUSBLICK

Bei den vorliegenden Untersuchungen von quasibinären Systemen mit Schwefelwasserstoff wurde erstmals die Methode der Differenz-Thermoanalyse bei Messung in Aufheizphase (siehe Kap. 2 "APPARATIVE ENTWICKLUNGEN") angewendet. Bei früheren Untersuchungen mit anderen Methoden konnten in vielen Fällen die vollständigen und wahren Phasenbeziehungen nicht aufgeklärt werden.

Leitfähigkeitsmessungen sind meist nicht geeignet, molekulare Addukte aufzufinden (und ein Verlassen des quasibinären Systems durch Redoxreaktionen und bestimmte Formen der Thiohydrolyse blieb bei früheren Untersuchungen vielfach unerkannt). Dampfdruckmessungen sind für Untersuchungen von fest-flüssig- und insbesondere fest-fest-Gleichgewichten weit unterhalb des Siedepunktes einer Systemkomponente wenig empfindlich. Bei der Aufnahme von Abkühlungskurven kommt es häufig zur Unterkühlung, d.h. die Kristallisation ist oft gehemmt, tritt erst verspätet unterhalb der Gleichgewichtstemperatur auf oder die jeweiligen Substanzen erstarren sogar glasartig. Dabei können inkongruent schmelzende intermediäre Verbindungsphasen übersehen oder durch zufällige Unstetigkeiten in den Reihen einzelner Meßpunkte vorgetäuscht werden.

Angaben aus früheren Untersuchungen, die z.T. bisher als gesicherte Erkenntnisse angesehen wurden, erwiesen sich als nicht zutreffend. So treten z.B. im System CS_2-H_2S keine thermodynamisch stabilen Verbindungsphasen auf (weder die beschriebene 1:1-Verbindung, noch das 1:6-Thiohydrat ist existent). Als weitere Beispiele, die im Gegensatz zu früheren Ergebnissen stehen, seien genannt:

a) bisher als in flüssigem H_2S löslich, aber nicht reaktiv angesehen: Schwefel erwies sich als praktisch unlöslich. P_4S_{10} ist zwar unlöslich, reagiert aber zu Thiophosphorsäuren.

b) bisher als löslich und reaktiv angesehen: P_4O_{10} ist unlöslich. H_2S wird von der P_4O_{10}-Matrix bei tiefen Temperaturen nur adsorbiert.

c) bisher als unlöslich und nicht reaktiv angesehen: Aluminiumchlorid ist löslich und bildet zwei intermediäre Verbindungsphasen.

Desweiteren konnten auch einige bisher widersprüchliche Aussagen zur einen oder anderen Seite hin entschieden werden.

Das Problem der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zeigte sich oft sehr auffällig durch das Auftreten von Gläsern, von denen einige nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Bei Substanzen, die in H_2S praktisch unlöslich sind, ist es schwer zu entscheiden, ob eine Umsetzung nur kinetisch stark gehemmt ist oder ob sie grundsätzlich nicht stattfinden kann. Manche Systeme konnten daher nicht (oder noch nicht vollständig) untersucht werden. Hier wurden in Zweifelsfällen (z.B. Vielfalt intermediärer Phasen, nicht zum quasibinären System gehörende Phasen, Entmischung) ergänzende Untersuchungen und weitere Methoden (z.B. Röntgenpulvermethoden, Massenspektrometrie, visuelle Beobachtungen) zur DTA hinzugezogen. Bei einer Fortführung der Untersuchungen sollten weitere Verfahren angewendet werden: Für die Erstellung von Meßproben, die nur bei sehr hohem Druck in flüssiger Phase homogenisiert werden können, ist die Anwendung von Autoklaven angezeigt. Systeme, deren Randkomponenten nicht in flüssiger Phase mischbar sind oder zu starker Glasbildung

neigen, sollten versuchsweise unter Ultraschallanwendung (siehe Kap. 2 "APPARATIVE ENTWICKLUNGEN") vermessen werden.

Praktisch keine Löslichkeit in flüssigem H_2S zeigten die Randkomponenten in den Systemen mit

Sulfiden

$Na_2S_4 - H_2S$
$Al_2S_3 - H_2S$
$SiS_2 - H_2S$
$S_8 - H_2S$

Hydrogensulfiden

$NaHS - H_2S$
$NH_4S - H_2S$
$[H_3NC_2H_4OH]SH - H_2S$
$[HN(C_2H_4OH)_3]SH - H_2S$

und die O-H···O-Wasserstoffbrückenbindungssysteme Wasser und Phenol bzw.

$6H_2O \cdot H_2S - H_2S$
$3C_6H_5OH \cdot H_2S - H_2S$

Schwefelwasserstoff ist nur schwach polar und die Dielektrizitätskonstante ist relativ gering. Daher können ionische Verbindungen nicht ausreichend solvatisiert werden. Bei kleinen Ionen kann die Solvatationsenergie die Gitterenergie nicht übersteigen. Die Solvatation großer Ionen und Moleküle ist sterisch erschwert. Systeme, in denen starke O-H···O-Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, sind mit H_2S nicht mischbar. Die starken O-H···O-Wechselwirkungen überwiegen gegenüber O/S-Donor-Akzeptorsystemen. In diesen Eigenschaften ähnelt Schwefelwasserstoff einem wenig polaren organischen Lösungsmittel: eher einem Ether als einem Alkohol.

Als Systeme ohne Verbindungsbildung mit Mischbarkeit in flüssigem Zustand erwiesen sich:

$CS_2 - H_2S$
$C_6H_5SH - H_2S$
$CH_3OH - H_2S$

Dies bestätigt die Einstufung der Lösungsmitteleigenschaften als wenig wasserähnlich.
Mit den relativ schwachen bzw. potentiellen Wasserstoffbrückenbindungssystemen Methanol und Thiophenol werden keine Verbindungsphasen gebildet.

Mit einer Reihe organischer Verbindungen bildet Schwefelwasserstoff molekulare Addukte. In den Systemen mit Pyridin, N-Methylpyrrolidon, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid, Tetrahydrothiophen und Thiophen traten die folgenden intermediären Verbindungen auf:

$3C_5H_5N \cdot H_2S$
$C_5H_5N \cdot 2H_2S$
$C_5H_5N \cdot 3(4)H_2S$
$OC_4H_6NCH_3 \cdot H_2S$
$3C_4H_8SO_2 \cdot H_2S$
$C_4H_8SO_2 \cdot 2H_2S$
$C_4H_8S \cdot H_2S$
$6C_4H_4S \cdot H_2S$

Die Art der intermolekularen Wechselwirkungen kann erst durch Kristallstrukturanalysen aufgeklärt werden. Mit Pyridin und N-Methylpyrrolidon sind S-H···N-Wechselwirkungen sehr wahrscheinlich. Doch sind beide Verbindungen zu schwach basisch, bzw. H_2S ist zu schwach sauer, um salzartige Hydrogensulfide bilden zu können. Dies ist erst bei starken Basen wie aliphatischen Aminen der Fall.

Die Kenntnis der Wechselwirkungen zwischen Tetrahydrothiophen und H_2S in dem 1:1-Addukt wäre von besonderem Interesse, weil hiermit die Frage beantwortet werden könnte,

warum Schwefelwasserstoff mit Ethern solche Addukte ausbildet, während keine Verbindungsphasen mit Alkoholen bekannt sind.

Einschlußverbindungen als besondere Fälle molekularer Addukte könnten bei den Verbindungsphasen mit Molverhältnissen von 3:1 (Pyridin, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid) und 6:1 (Thiophen) vorliegen.
Die Clathrate

$$6H_2O \cdot H_2S$$
$$3C_6H_5OH \cdot H_2S$$

mit Schwefelwasserstoff als Gastmolekül sind strukturchemisch gesichert. Eine Clathratbildung ist aber nicht spezifisch für bestimmte Gastmoleküle. In erster Linie ist die Molekülgröße für die Besetzung von Hohlräumen in Wirtsgittern entscheidend.

Höhere Thiohydrate, Verbindungsphasen mit mehr als einem H_2S-Molekül pro Formeleinheit, wurden von Tetramethylammoniumhydrogensulfid, Pyridin und Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid aufgefunden:

$$(CH_3)_4NHS \cdot 3H_2S$$
$$C_5H_5N \cdot 2H_2S$$
$$C_5H_5N \cdot 3(4)H_2S$$
$$C_4H_8SO_2 \cdot 2H_2S$$

Aufgrund der relativ schwachen zwischenmolekularen Kräfte bei H_2S-Molekülen ist es wenig wahrscheinlich, daß hier Clathrat-Thiohydrate (Wirtsgitter aus H_2S-Molekülen) vorliegen. Insbesondere im Fall des Tetramethylammoniumhydrogensulfids ist anzunehmen, daß die Einlagerung von Schwefelwasserstoff die Packung der Ionen verbessert (ähnlich wie Wassermoleküle in einigen Salzhydraten, in denen keine Koordination an den Kationen oder Bindung an Ionen erfolgt und die isotherm unterhalb des Schmelzpunkts durch Druckerniedrigung leicht entwässert werden können).

Bei der weiteren Suche nach Clathrat-Thiohydraten kann davon ausgegangen werden, daß hier weitaus mehr als in Clathrat-Hydraten das Gastmolekül für die Stabilität und Existenz des Wirtsgitters bestimmend sein wird. Der Vergleich Tetramethylammoniumhydrogensulfid mit Ammoniumhydrogensulfid zeigt, daß große Ionen geringerer Ladungsdichte leichter Thiohydrate bilden. Solche Systeme müßten gefunden werden, in denen ein durchgängiger Kontakt zwischen den H_2S-Molekülen möglich ist und zudem eine Polarisierung der H_2S-Moleküle zur Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen führt.

Die formal als höhere Thiohydrate erscheinenden Verbindungsphasen in den Systemen mit B_2S_3, P_4S_{10} und $AlCl_3$ sind mit anderen Bindungsprinzipien zu erklären: es liegen Thiosäuren und komplexe Säuren vor.

Der Existenzbereich der folgenden Thiosäuren als intermediäre Verbindungsphasen konnte bei den Systemuntersuchungen ermittelt werden:

$$B_2S_3 \cdot H_2S \;\hat{=}\; (HBS_2)_3$$
$$B_2S_3 \cdot 3H_2S \;\hat{=}\; (HBS_2)_3 \cdot 3H_2S \;\hat{=}\; B(SH)_3$$
$$B_2S_3 \cdot 5H_2S \;\hat{=}\; (HBS_2)_3 \cdot 6H_2S \;\hat{=}\; H_2S \cdot B(SH)_3$$

$$P_4S_{10} \cdot 4H_2S \;\hat{=}\; H_4P_2S_7$$
$$P_4S_{10} \cdot 6H_2S \;\hat{=}\; H_3PS_4$$

Von diesen Thiosäuren war bisher nur die Metathioborsäure $(HBS_2)_3$ bekannt bzw. in Reinsubstanz hergestellt (siehe auch Kap. 6.6).

Die erhaltenen Phasendiagramme zeigen, daß eine Einkristallzucht für die Röntgenstrukturanalyse durch Kühlungskristallisation nur im Fall der Orthothioborsäure erfolgversprechend ist (dabei wird die Kristallzucht durch die

Glasbildung in diesem System erschwert werden). Für die anderen Thiosäuren müssen Lösungsmittel gefunden werden, aus welchen sie einkristallin erhalten werden können.

Komplexe Thiosäuren treten im System der LEWIS-Säure $AlCl_3$ mit H_2S auf (siehe Kap. 6.6):

$$AlCl_3 \cdot H_2S = H[AlCl_3SH]$$

(Analog hierzu könnte das Thiohydrat der Orthothioborsäure $H_2S \cdot B(SH)_3 \mathrel{\hat{=}} H[B(SH)_4]$ aufgebaut sein.)
Das formale höhere Thiohydrat $AlCl_3 \cdot 3H_2S$ kann ebenfalls als komplexe Säure beschrieben und mit einer Erhöhung der Koordination des Aluminiumatoms - von tetraedrisch auf z.B. oktaedrisch - erklärt werden:

$$AlCl_3 \cdot 3H_2S \mathrel{\hat{=}} H[AlCl_3SH] \cdot 2H_2S \mathrel{\hat{=}} H_3[AlCl_3(SH)_3].$$

Derartige - hierzu isotype - Verbindungsphasen könnten auch in den Systemen $AlCl_3$-HCl und Al_2S_3-HCl aufgefunden werden. Die Untersuchung von Systemen mit HCl könnte in vielen Fällen ergänzende Erkenntnisse und wichtige Vergleiche zu den vorliegenden Untersuchungen liefern.

Technische Verfahren zur reversiblen und weitgehend selektiven Absorption von Schwefelwasserstoff aus Gasen können nach den Systemuntersuchungen in drei Gruppen eingeteilt werden:

a) Hydrogensulfidbildung in wässrigen Systemen durch Ethanolamine bei der sog. Aminwäsche und durch Diisopropanolamin als Zusatz zur Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid-(SULFOLAN)-Lösung beim SULFINOL®-Prozeß (die nach den ermittelten Phasenbeziehungen möglichen Einschlußverbindungen von Sulfolan dürften für die Absorption von Schwefelwasserstoff von untergeordneter Bedeutung sein).

b) Lösung in schwachen Basen wie N-Methylpyrrolidon beim PURISOL®-Prozeß.

c) Lösung bei tiefen Temperaturen in Methanol beim RECTISOL®-Prozeß, ohne daß eine Verbindungsbildung mit dem Lösungsmittel möglich ist (selbst eine besondere Affinität kann nicht nachgewiesen werden).

Aus der Untersuchung der quasibinären Systeme wird auch der Temperaturbereich ersichtlich und verständlich, in dem eine Regenerierung der Absorptionsmittel erfolgen kann.

Ein Vergleich der Phasenbeziehungen in rein anorganischen Systemen von Sulfiden mit H_2S und solche, die in entsprechenden Systemen von Oxiden mit H_2O auftreten, zeigt gewisse Ähnlichkeiten: So finden sich Entsprechungen in den folgenden Systemen:

B_2S_3 - H_2S und B_2O_3 - H_2O
Al_2S_3- H_2S und Al_2O_3- H_2O
SiS_2 - H_2S und SiO_2 - H_2O
P_4S_{10}- H_2S und P_4O_{10}- H_2O

Die auftretenden Phasen in Systemen mit H_2S (Thiosäuren) sind jedoch durchweg niedriger schmelzend. Bestimmend für die Existenz der Verbindungsphasen wird die jeweilig günstige Koordination der Atome sein (was auch in Beispiel $AlCl_3$-H_2S deutlich wird). Der Unterschied in den Eigenschaften der homologen Verbindungen H_2O und H_2S kommt in den obigen Beispielen dadurch zum Ausdruck, daß die genannten Sulfide sämtlich mit H_2O spontan unter H_2S-Abspaltung irreversibel reagieren, während die Oxide gegenüber H_2S inert und in flüssigem H_2S unlöslich sind.

Ein Vergleich von Systemen mit organischen Komponenten zeigt, daß die Lösungsmitteleigenschaften von H_2S wenig wasserähnlich sind und eher denen eines Ethers gleichen. Unpolare Substanzen, die in Wasser unlöslich sind, sind mit flüssigem H_2S mischbar.

Analogien zu Verbindungsphasen in Systemen mit H_2O, deren wesentliches Strukturmerkmal Wasserstoffbrückenbindungen sind (z.B. Clathrat-Hydrate, höhere Salzhydrate), konnten bisher in Systemen mit H_2S nicht aufgefunden werden. Hier zeigt sich die relative Schwäche der S-H···S-Wasserstoffbrückenbindung. Diese Frage wird - unter Einbeziehung von Erkenntnissen aus Kristallstrukturanalysen (Kap. 6) und Ergebnissen aus der bestehenden Literatur - im nachfolgenden Kapitel 5 "S(-H)···S-WECHSELWIRKUNGEN" diskutiert.

5. S(-H)•••S - WECHSELWIRKUNGEN

Wasserstoffbrückenbindung zwischen Schwefelatomen als Donor und Akzeptor wird wegen der Verbreitung des Schwefels in biologischer, organischer und anorganischer Materie als S-H-Gruppe und in weiteren Funktionen häufig diskutiert. Fundierte Kenntnisse hierüber sind für die Beurteilung möglicher Reaktionsmechanismen in solchen Systemen bedeutsam. Während Wasserstoffbrücken unter Beteiligung von O-, N- und F-Atomen als gut untersucht gelten, liegen für die Existenz des S-H•••S-Brückentyps nur wenige wirkliche Beweise vor (KREBS, 1983).

Zwar sind derartige zwischenmolekulare Kräfte unter Beteiligung von Wasserstoffatomen spektroskopisch sehr genau nachweisbar - zahlreiche Daten aus der NMR- und IR-Spektroskopie liegen vor (PATAI, 1974; zit. Lit.) -, diese Untersuchungen sind aber überwiegend in flüssiger Phase durchgeführt, und es bleibt die Frage, ob die Ergebnisse derartiger Messungen auch auf Festkörper anzuwenden sind. Wasserstoffbrücken mit günstigen Geometrien sind - anders als in Flüssigkeiten - in geordneten Festkörpern nur dann realisierbar, wenn diese Wechselwirkungen für die Kristallstrukturen prägend sind.

Nur wenige Kristallstrukturen sind bekannt, in denen eine S-H•••S-Brückenbindung eindeutig charakterisiert ist. Bei der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse ist es naturgemäß schwierig, die exakte Position des Wasserstoffatoms an dem die Röntgenstrahlung sehr viel stärker streuenden Schwefelatom zu ermitteln. Bei früheren Studien gelang dies bis etwa 1974 nicht (PAUL, 1974). Experimentelle Beweise für (oft widersprüchlich diskutierte) theore-

tische Voraussagen über die elektronische Struktur der S-H-Gruppe und die möglichen zwischenmolekularen Kräfte (CSIMADIA, 1974; zit. Lit.) gelangen nur in Einzelfällen.

Sichere Erkenntnisse über S(-H)···S-Wechselwirkungen und die Thiolgruppe in Festkörpern sind bisher auf einige Thiosäuren, wie Trithiokohlensäure und eine Reihe von Dithiophosphinsäuren RR'P(S)SH, Thiotropolon (KREBS, 1983) und als Ergebnis dieser Arbeit (BRODALLA und MOOTZ, 1983) Metathioborsäure und Thiophenol, beschränkt. Von den polymorphen Formen des Schwefelwasserstoffs kann in diesem Zusammenhang nur die tetragonale Tieftemperaturphase (unterhalb -169°C existent) (HARADA und KITAMURA, 1964; SANDOR und OGUNADE, 1969) genannt werden.

Ausgehend von diesen kristallographisch gesicherten Ergebnissen sollen im folgenden strukturchemische Aspekte von S(-H)···S-Wechselwirkungen diskutiert werden. Es bleiben noch viele Fragen offen, die durch weitere Forschungen zu klären sind. Es soll versucht werden, auch dies aufzuzeigen und Beiträge zur weiteren Klärung zu liefern.

5.1 NACHWEIS

Eine Reihe spektroskopischer Methoden (IR, Raman, NMR, Ultraschall-Absorption, unelastische Neutronenstreuung, u.a.) können wichtige Informationen über Wasserstoffbrücken, auch in Festkörpern, liefern. Die meisten Untersuchungen über S-H···S-Brücken wurden IR-spektroskopisch in Lösung durchgeführt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie sind Wasserstoffbrücken äußerst empfindlich und spezifisch nachweisbar. Die Valenzschwingung der in sehr

starker Verdünnung nichtassoziierten S-H-Gruppen wird mit steigender Konzentration zu kleineren Wellenzahlen verschoben (bei aliphatischen Thiolen um ca. 20 cm^{-1}). Die Absorptionsbande wird mit stärkerer Assoziation auch breiter und intensiver (bei aliphatischen Thiolen von ca. 25 auf 58 cm^{-1}; CRAMPTON, 1974). Bei einigen starken Brückenbindungssystemen in Dithiophosphinsäuren ($\Delta\tilde{\nu}$ ca. 200 cm^{-1}; KREBS, 1983; zit. Lit.) gelang auch eine Korrelation zwischen der Verschiebung der S-H-Valenzschwingungsfrequenz und dem S····S-Brückenabstand der Kristallstruktur.

Bei schwächeren intermolekularen Wechselwirkungen und damit kleineren Valenzschwingungsverschiebungen ist jedoch keine Abgrenzung gegen VAN DER WAALS'sche Bindungskräfte möglich, so daß es oftmals zweifelhaft ist, ob tatsächlich H-Brücken vorliegen oder nicht. In solchen Fällen kann nur eine Strukturanalyse die Brückenfunktion des Wasserstoffs beweisen (STEUDEL, 1975).

Korrelationen von Strukturdaten mit IR-spektroskopischen Messungen in O-H···S-Systemen wurde an Hydraten von Salzen mit komplexen Thioanionen vorgenommen (PREISINGER et al., 1983). Hieraus könnten auch vergleichende Kriterien für S-H···S-Brückenbindungssysteme herleitbar sein. Es konnten hier auch Beispiele erarbeitet werden, in denen die O-H-Valenzschwingungsfrequenz erniedrigt ist, ohne daß Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen.

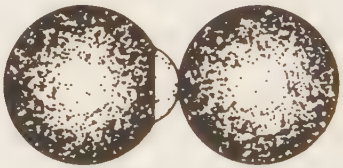
5.2 ABSTANDSKRITERIEN

Als ein Kriterium für die Existenz von intermolekularen Wechselwirkungen dient der Vergleich ermittelter Abstände zwischen dem Donor- und Akzeptor-Atom mit angenommenen

reinen VAN DER WAALS-Kontakten. Jedoch wird die Genauigkeit der VAN DER WAALS-Radien wohl häufig überschätzt. So sind z.B. auch die Werte für Schwefel und Wasserstoff nicht widerspruchsfrei. Die meist verwendeten Werte nach PAULING (1960) sind r_S = 185 pm und r_H = 120 pm. Davon leicht abweichende Werte nennt ZEFIROV (1976) in einer tabellarischen Obersicht. Dagegen ergaben Untersuchungen von HELM et al. (1960), WALKER et al. (1969) und JOHNSON und PAUL (1970) einen Radius für Schwefel von r_S = 175 pm. Die vorliegenden Untersuchungen und weiterführende Diskussionen zur Kristallstruktur des Schwefelkohlenstoffs (siehe CO_2-ISOSTERE VERBINDUNGEN im Kap. 6 "KRISTALLSTRUKTUREN") ergeben für das Schwefelatom einen VAN DER WAALS-Radius von 195 pm. Für Wasserstoff schlägt HAMILTON (1972) aus einer Serie von Neutronenbeugungsexperimenten an Aminosäuren den Radius r_H = 100 pm vor. Aus den Ergebnissen der Neutronenbeugung an H_2S (SANDOR und OGUNADE, 1969) ergibt sich ein S-H-Bindungsabstand von 134 pm.

Ohne die vorgenannten Daten im einzelnen zu bewerten, werden für die nachfolgenden Betrachtungen die VAN DER WAALS-Radien r_H = 100 pm und r_S = 195 pm sowie ein S-H-Bindungsabstand von 134 pm verwendet. Die Werte von KITAIGORODSKII (1970) und ZEFIROV (1976, zit. Lit.) werden zum Vergleich jeweils in Klammern zusätzlich angegeben. Für das Wasserstoffatom sollten die Werte aus Neutronenbeugungsexperimenten eher den realen Verhältnissen entsprechen. Für das Schwefelatom wird ein VAN DER WAALS-Radius von 195 pm deshalb für wahrscheinlicher gehalten, weil in früheren Untersuchungen z.B. zwischenmolekulare Kräfte von der Art der Elektronen-Donor-Akzeptor- bzw. Charge-Transfer-Wechselwirkungen und die dadurch mögliche Beeinflussung intermolekularer Abstände unberücksichtigt geblieben sind.

Bei einer gestreckten S-H···S-Konfiguration errechnet sich der S····S-Abstand aus der S-H-Kovalenzbindung und den VAN DER WAALS-Radien zu 429 pm (435 pm). Je mehr die gemessenen Donor-Akzeptor-Atomabstände diesen VAN DER WAALS-Grenzabstand unterschreiten, umso stärker sollte die Wasserstoffbrückenbindung sein.



| 134 | 100 | 195 |

Aufgrund empirischer Daten aus anderen Brückenbindungssystemen (ZEFIROV, 1976) ist dann auf eine starke S-H···S-Brücke zu schließen, wenn der H···S-Abstand weniger als $2{,}15 \cdot \sqrt{r_S}$ -0,35 Å, entsprechend weniger als 261 pm (256 pm) beträgt. Bei der röntgenographischen Kristallstrukturanalyse sind aber gerade die Werte für Abstände von/zu Wasserstoffatomen häufig sehr fehlerhaft. Die hier tolerierten Abweichungen von ca. 30 pm machen reine H···S-Abstandskriterien - ohne Korrelation mit Daten aus Neutronenbeugungsexperimenten - unsicher.

5.3 NEUES KRITERIUM

Der Grad der Unterschreitung eines VAN DER WAALS-Grenzabstandes kann nur dann ein Maß für die Stärke einer Brückenbindung sein, wenn gleichzeitig der Winkel am H-Atom berücksichtigt ist. Der beobachtete Winkel einer X-H···Y-Konfiguration entspricht bei einer röntgenographisch

signifikant ermittelten Wasserstoffposition - insbesondere bei stark polaren X-H-Bindungen - auch eher den realen Verhältnissen als der X-H-Abstand. Der Winkel selbst ist Resultat der Stärke der Brückenbindung und der jeweiligen besonderen sterischen Gegebenheiten: je stärker die Wechselwirkung, umso gestreckter sollte der Winkel sein. Eine lineare S-H···S-Konfiguration weist, wie vorher gezeigt, einen Grenzabstand für reine VAN DER WAALS-Kontakte von 429 pm (435 pm) auf, während bei einer weitgehend orthogonalen Stellung des Wasserstoffs ein direkter Schwefel-Schwefel-Kontakt von 390 pm (368 pm) ermöglicht ist.

| 195 | 195 |

Zwischen diesen Extrema ist der Grenzabstand vom jeweilig gebildeten S-H···S-Winkel abhängig. Der VAN DER WAALS-Grenzabstand (G), ausgehend von der linearen Konfiguration X-H···Y mit dem Winkel 180°, bei dem reine VAN DER WAALS-Kontakte vorliegen, folgt allgemein für Wasserstoffbrückenbindungssysteme der Funktion:

$$G_{X\cdots Y} = \sqrt{(r_H + r_Y)^2 + d_{X-H}^{\,2} - 2(r_H + r_Y)d_{X-H} \cdot \cos\alpha_{X-H\cdots Y}}$$

r_Y = VAN DER WAALS-Radius Akzeptor
r_H = VAN DER WAALS-Radius Wasserstoff
d_{X-H} = Bindungsabstand Donor - Wasserstoff
$\cos\alpha_{X-H\cdots H}$ = Winkel der Wasserstoffbrücke

Diese Funktion gilt für $G \geq r_X + r_Y$, der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Donor und Akzeptor, die den kleinsten möglichen Abstand ohne zwischenmolekulare Kräfte darstellt.

Für S-H···S-Wasserstoffbrücken ist diese Winkelabhängigkeit des Grenzabstandes in Abb. 5.1 widergegeben.

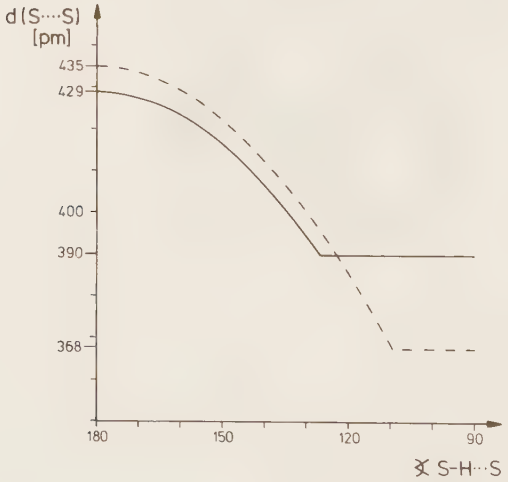


Abb. 5.1: Grenzabstand G bzw. d(S····S) für reine VAN DER WAALS-Kontakte in Abhängigkeit vom Winkel α der Wasserstoffbrücke S-H···S (r_H = 100 pm, r_S = 195 pm und d_{S-H} = 134 pm; die Funktion aufgrund der bisher üblichen Werte r_H = 117 pm und r_S = 184 pm ist gestrichelt dargestellt).

5.4 STÄRKE

Aufgrund des spärlichen Datenmaterials ist eine Korrelation zwischen Bindungsabstand und thermodynamischen Daten für S-H···S-Brückenbindungen bisher nicht möglich. Hier können nur punktuelle Vergleiche und Beispiele angeführt werden:

Die stärksten bisher bekannten intermolekularen S-H···S-Brücken wurden bei Dithiophosphinsäuren mit Bindungsenthalpien von ungefähr 12 $kJ \cdot mol^{-1}$ und S····S-Abständen zwischen 375 und 384 pm aufgefunden (KREBS, 1983; zit. Lit.). Aus spektroskopischen Daten von Thiolen wurden Werte von ca. 6 $kJ \cdot mol^{-1}$ berichtet (SINGH und RAO, 1967). Für H_2S wurde aus theoretischen Berechnungen (WELLER, 1977) eine Energie von ca. 8 $kJ \cdot mol^{-1}$ hergeleitet sowie experimentell bei Gasphasenuntersuchungen 7,5 $kJ \cdot mol^{-1}$ (LOWDER et al., 1970) ermittelt. Extrem starke S-H···S-Brücken, wie sie aufgrund von ab initio-Rechnungen im System H_2S/SH^- mit S····S-Brückenabständen von 349 pm vorausgesagt wurden (SABIN, 1971), konnten bisher experimentell nicht bestätigt werden.

Die thermodynamischen Daten zeigen, daß Wasserstoffbrücken zwischen Schwefelatomen als Donor und Akzeptor wesentlich schwächer sind als die des homologen Sauerstoffs. Die Polarität der S-H-Gruppe ist wegen des geringen Unterschieds in der Elektronegativität (S: 2,44; H: 2,20, ALLRED und ROCHOW, 1958; WELLS, 1968) auch nur gering. Elektrostatische Einflüsse der Donorgruppe sind in Modellvorstellungen zunächst vernachlässigbar, doch ist eine erhebliche Polarisierbarkeit gegeben. So läßt ein Vergleich der pK_s-Werte entsprechender homologer Verbindungen auf gute Donoreigenschaften der S-H-Gruppe schließen.

Die Schwachstelle einer S-H···S-Brückenbindung ist offenbar das diffuse Akzeptorelektronenpaar des relativ großen und wenig elektronegativen Schwefelatoms. Eine Verstärkung der Brückenbindungsfunktion sollte durch Erhöhung der negativen Ladungsdichte des Akzeptorschwefelatoms erreicht werden können. Starke Wasserstoffbrücken würden demnach bevorzugt zu "aktivierten" Schwefelatomen, wie (Hydrogen-) Sulfidanionen, oder solchen, deren negative Partialladung durch überwiegend +M oder +I-Effekte der Bindungspartner verstärkt wird, ausgebildet. Tatsächlich liegen in allen starken, bei Raumtemperatur existenten H···S-Akzeptorfunktionen aktivierte Schwefelatome erhöhter negativer Ladungsdichte vor. Beispiele hierfür finden sich in Dithiophosphinsäuren (RR'P(S)SH; Sulfhydryl-S nur Donor) (KREBS, 1983; zit. Lit.), Thiosemicarbazid (Aktivierung der Thiocarbonyl-Gruppe durch +M-Effekte) (ANDREETTI et al., 1970), Hydraten von Thiosulfaten (ELERMAN et al., 1982; zit. Lit.), Salzen mit komplexen Thioanionen (PREISINGER, 1983; zit. Lit.), N-H···S-Brücken in Amidothiophosphat (MOOTZ und GOLDMANN, 1969), sowie Triethanolammoniumhydrogensulfid (BRODALLA und MOOTZ, 1983) (SH^-Anion). Hier ist zu betonen, daß von den genannten Beispielen nur die Dithiophosphinsäuren zu den S-H···S-Systemen gehören. Weitere reine S-H···S-Strukturen sind nicht bekannt und sollten lohnendes Ziel weiterer Untersuchungen sein. Besonders starke S-H···S-Brückenbindungen könnte z.B. die Kristallstruktur von Tris(2-mercaptoethyl)-ammonium-hydrogensulfid aufweisen, wenn eine Isotypie zu Triethanolammonium-hydrogensulfid besteht (siehe Kap. 6.4).

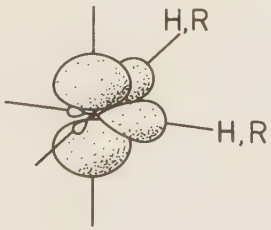
Wasserstoffbrücken zu nichtaktivierten Akzeptorschwefelatomen - wie in H_2S, Thiolen, Thiocarbonylen - sind mit 4 - 8 $kJ \cdot mol^{-1}$ so schwach, daß allein durch sie geprägte Festkörperstrukturen bei Raumtemperatur nicht existent sein können. Die mittlere Schwingungsenergie von 2,5 $kJ \cdot mol^{-1}$ je Freiheitsgrad bei Raumtemperatur führt zu Lebensdauern von Bruchteilen einer Sekunde.

Derartige Kristallstrukturen können daher nur bei tiefen Temperaturen angetroffen werden. Thiolgruppen enthaltende Moleküle mit entsprechend hohen Molekulargewichten können zwar höherschmelzende Festkörper bilden, jedoch sollte dann eine zur Ausbildung von S-H···S-Brücken günstige Geometrie durch die Molekülpackung vorgebildet werden. Auch in solchen Fällen sind für die Strukturbestimmung tiefe Temperaturen vorzuziehen, weil die Lokalisierung der H-Atome hierdurch genauer wird.

5.5 GEOMETRIE

Die Ergebnisse der Neutronenbeugung an D_2S (SANDOR, 1969), die Molekülstruktur von H_2S in der Gasphase (BURRUS und GORDY, 1953) sowie die vorliegenden Kristallstrukturuntersuchungen (KREBS, 1983; zit. Lit.; BRODALLA und MOOTZ, 1983) zeigen für die Thiolgruppe einen Valenzwinkel R-S-H am Schwefelatom von angenähert 90°.

Daher kann von überwiegendem p-Charakter des Valenzzustandes ausgegangen werden. Zur Ebene der Thiolgruppe ist das doppelt besetzte p-Orbital senkrecht angeordnet.



In Kristallstrukturen mit starken Wasserstoffbrücken sollte der Winkel am Protondonorschwefel einer $R\text{-}S_D\cdots S_A$-Konfiguration bei 90° liegen.

Die Akzeptorelektronenpaare des Schwefels als Element der dritten Periode sind naturgemäß diffuser als die der "klassischen" Wasserstoffbrückenakzeptoratome N, O, F. Besondere Vorzugsrichtungen für die Annäherung des Protons an das Akzeptorschwefelatom in einer Wasserstoffbrücke sind daher weniger zwingend. Günstige Winkel am Akzeptorschwefelatom des Systems $R\text{-}S_D\cdots S_S\text{-}R'$ sind 90° bei p-Elektronen als eigentlicher Akzeptorfunktion und 120° bei sp^2-Hybridisierung, wie sie bei überwiegenden Doppelbindungsanteilen in der Bindung $S_A\text{-}R'$ wahrscheinlich ist.

5.6 KONKURRENZ

Neben den freien p- (oder sp^2-hybridisierten) Elektronenpaaren verfügen Schwefelatome auch über leere d-Orbitale. Damit sind Schwefelatome zu einer weiteren Art der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung befähigt, indem freie Elektronenpaare der Donoratome eine Charge-Transfer-Wechselwirkung zu leeren d-Orbitalen von Akzeptoratomen ausbilden können. Nach der Klassifikation der Molekülverbindungen durch die Art der Elektronen-Donor-Akzeptor(EDA)-Wechselwirkungen (BRIEGLEB, 1961; MULLIKEN und PERSSON, 1969) liegt dann ein sog. n-v-Komplex vor.

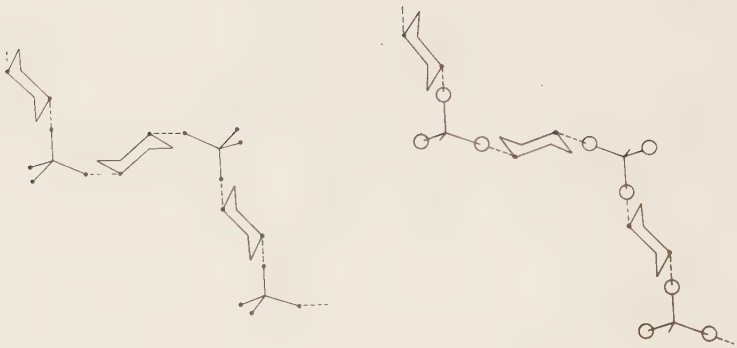
Die Bindungsenergie der "VAN DER WAALS-Wechselwirkung", ermittelt aus der Subliationsenthalpie des Schwefels (BERKOWITZ und CHUPKA, 1964), soll zu 13 kJ/mol S-Atom abzuschätzen sein (STEUDEL, 1975). Hier liegen demnach zwischenmolekulare Wechselwirkungen mit Enthalpien gleicher Größenordnung wie die in den stärksten bekannten S-H···S-Brückenbindungen vor.

Unter Annahme dieser Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung sind auch die kürzesten intermolekularen S····S-Kontakte in verschiedenen allotropen Formen des Schwefels von 320 bis 350 pm (STEUDEL, 1975; zit. Lit.) verständlich. Hier stellt sich nun nochmals die Frage nach dem wahren VAN DER WAALS-Radius des Schwefels, denn es ist zweifelhaft, ob bei der Ermittlung der publizierten Werte Systeme mit "reinen" VAN DER WAALS-Wechselwirkungen vorlagen.

Hinweise über Art und Wirkung dieser intermolekularen Kräfte liefern z.B. die Kristallstrukturen von CS_2 (BAENZIGER und DUAX, 1968; POWELL und DOLLING, 1982), CSSe, CSe_2 (BRODALLA und MOOTZ, 1983; zunehmende Parallelausrichtung der Moleküle), Thiophenol (BRODALLA und MOOTZ, 1983; keine Wasserstoffbrücken bei S····S-Abständen von 365 pm). Auch bei Systemen mit komplexeren Molekülen sollten sich Auswirkungen finden. Hier ist die Arbeit von GURU ROW und DARTHASARATHY (1981) zu nennen: Zur Ermittlung der Vorzugsrichtungen von S····S-Kontakten bis zu 370 pm bei bivalentem Schwefel wurden 57 Kristallstrukturen aus der "Cambridge Crystallographic Data Base" ausgewählt und mit Orbitalmodellen verglichen.

Eine Analogie der Charge-Transfer-Bindung zu Wasserstoffbrücken zeigt eindrucksvoll der Vergleich der Komplexe Schwefelsäure·Dioxan und Jodoform·Dithian (HASSEL, 1970). In beiden Fällen wurden sehr ähnliche Bindungsgeometrien gefunden (Abb.5.2).

Als weiteres Beispiel weist das zur Metathioborsäure $(HBS_2)_3$ (BRODALLA und MOOTZ, 1983) isostrukturelle Tribromborsulfol $(BrBS)_3$ (SCHWARZ et al., 1974) intermolekulare Brom-Schwefel- und Brom-Brom-Abstände auf, wie sie in $(HBS_2)_3$ zwischen Thiolgruppen und Schwefelatomen vorliegen (siehe Kap. 6.6).



a b

Abb. 5.2: a) Ketten aus Schwefelsäure- und Dioxanmolekülen im 1:1-Addukt;
b) Ketten aus Jodoform- und Dithianmolekülen im 1:1-Addukt.
aus O. HASSEL, Angew. Chem. 82, 821 (1970)

Charge-Transfer- bzw. Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen als Konkurrenz und Analogie zu Wasserstoffbrükken und deren Auswirkung auf den kristallinen Aufbau sind aber noch wenig untersucht. Eine Charakterisierung anhand weiterer Beispiele wäre wünschenswert, da hier ein Bauprinzip für Molekülstrukturen mit Elementen von der dritten Periode ab vermutet werden kann.

5.7 EIN KONKURRENZFALL: H_2S

Schwefelwasserstoff kristallisiert zwischen -86°C und -169,5°C in zwei Phasen mit kubisch flächenzentrierter Struktur (SANDOR und OGUNADE, 1969; zit. Lit.). Die kürze-

sten S···S-Abstände liegen bei 410 pm (-136°C). Die Wasserstoffpositionen konnten bisher in diesen kubischen Phasen nicht ermittelt werden.

In Systemen mit ausgeprägten, linearen S-H···S-Wasserstoffbrücken wurden S····S-Abstände von 375 bis 397 pm (KREBS, 1983; zit. Lit.) gefunden. In CS_2 und Thiophenol (BAENZIGER und DUAX, 1968; BRODALLA und MOOTZ, 1983) betragen die kürzesten - hier nicht durch Wasserstoff verbrückten - S····S-Abstände 365 pm.

Der S····S-Abstand im kubischen Schwefelwasserstoff ist also größer, als er bei Betrachtung jeder der möglichen Wechselwirkungen für sich - Wasserstoffbrücken oder EDA-Wechselwirkung - sein könnte.

Eine Erklärung könnte darin begründet sein, daß S-H···S-Wasserstoffbrücken und EDA-Wechselwirkungen sich hier gegenseitig ausschließen, gerade weil sie konkurrierende zwischenmolekulare Kräfte darstellen: Das freie p-Elektronenpaar steht zur H-S-H-Ebene orthogonal; der H-S-H-Winkel liegt nahe 90°. Mit den S-Atomen auf den Gitterpunkten des kubisch flächenzentrierten Translationsgitters hat jedes H_2S-Molekül 12 Möglichkeiten der günstigen Ausrichtung der Wasserstoffatome auf die nächsten Nachbarn. Dieses Vielfachdisorder allein vermag die großen S····S-Abstände nicht zu klären; das Kristallgitter ist Wirkung, nicht Ursache der intermolekularen Wechselwirkung. Bei jeder für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu einem benachbarten S-Atom günstigen Ausrichtung der S-H-Bindung steht das freie Elektronenpaar senkrecht und damit in einer ungünstigen Stellung für eine EDA-Wechselwirkung zu anderen Nachbaratomen. Eine für Charge-Transfer-Wechselwirkungen günstige Konfiguration schließt wiederum eine Wasserstoffbrücke aus. In Zusammenhang mit dieser

Vielzahl möglicher Ausrichtungen, die jeweils zueinander in Konkurrenz stehen, könnte auch die Rotation des Schwefelwasserstoffs im festen Zustand (HARADA und KITAMURA, 1964; zit. Lit.) stehen.

5.8 BESONDERHEITEN

In einigen speziellen Fällen zeigen sich Besonderheiten, die nicht mit einfachen Modellvorstellungen erklärbar sind bzw. deren Beurteilung weitere Untersuchungen herausfordert:

Intramolekulare S-H···S-Brücken sind bisher in Dithiotropolon (KREBS, 1983; zit. Lit.) und Metathioborsäure (BRODALLA und MOOTZ, 1983) durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen. In beiden Fällen wird ein sehr kurzer S····S-Abstand (312 pm bzw. 303 pm), im ersteren auch ein kurzer H···S-Abstand (208 pm) durch ein Gerüst kovalenter Bindungen erzwungen. Es ist auffällig, daß im Dithiotropolon die durch S-H···S-Assoziation bedingten spektroskopisch beobachtbaren Effekte (FORBES und HOLM, 1970) trotz des sehr kurzen Donor-Akzeptor-Abstandes geringer sind als z.B. in Dithiophosphinsäuren (KREBS, 1983; zit. Lit.). Aus dem Schwingungsspektrum der Metathioborsäure konnten nicht einmal Hinweise auf S-H···S-Brücken gewonnen werden (SCHWARZ et al., 1973). Bei diesen intramolekularen S-H···S-Wechselwirkungen ist die Verschiebung der Valenzschwingungsfrequenz offenbar in einem anderen Maß abstandsabhängig als bei intermolekularen S-H···S-Brücken.

Ein Mercapto-Analogon von "Dianin's Compound", 4-p-Mercaptophenyl-2,2,4-trimethylchroman (HARDY et al., 1979), bildet mit CCl_4 als Gastmolekül ein Clathrat, wobei der Käfig durch die Thiolgruppen geschlossen wird. Boden und

Decke jedes Käfigs wird von einem ebenen Sechsring aus Schwefelatomen gebildet, mit S····S-Abständen von 376(1) pm. Dies ist für Donor-Akzeptor-Abstände in Wasserstoffbrücken zwischen Thiolen ungewöhnlich kurz (H···S: 267(9) pm; S-H···S-Winkel: 165(5)°). Hier könnte durch den kooperativen Effekt in solchen homodromen (SAENGER, 1979) Wasserstoffbrückensystemen eine Bindungsverstärkung infolge (kooperativer) Polarisierung der Thiolgruppen vorliegen.

Kritisch ist zu dieser Strukturanalyse anzumerken, daß die Wasserstoffatome nicht sicher lokalisiert sind. Der abschließende R-Wert war 10,4 % und zudem geben die Autoren in einer Fußnote zu, eine zweite alternative Orientierung für den Thiol-Wasserstoff beobachten zu können. Sollte diese Wasserstoffposition zutreffend sein, läge nur eine sehr schwache Wasserstoffbrückenbindung vor.

Aus der vergleichenden Betrachtung der Ergebnisse IR-spektroskopischer Untersuchungen ergeben sich ebenfalls Zweifel an einem Wasserstoffbrückenbindungsmechanismus bei dieser Clathrat-Bildung: Das IR-Spektrum des Clathrats zeigt die S-H-Valenzschwingung der Mercaptophenyl-Gruppe bei 2506 cm^{-1} (HARDY et al., 1979); bei Thiophenol wurden 2569 cm^{-1} (JOSIEN et al., 1957) gemessen. Die Kristallstruktur von Thiophenol weist keine S-H···S-Wasserstoffbrücken auf, obwohl S····S-Abstände von 365 pm vorliegen (BRODALLA und MOOTZ, 1983; siehe Kap. 6.5). In Systemen mit sicher charakterisierten starken S-H···S-Brücken werden assoziationsbedingte Frequenzerniedrigungen der S-H-Valenzschwingung von ca. 200 cm^{-1} gemessen. So liegt z.B. die Valenzschwingung des isolierten Diphenyldithiophosphinsäure-Moleküls bei 2570 cm^{-1}, während sie im Festkörper auf 2340 cm^{-1} erniedrigt ist (KREBS und HENKEL, 1981; zit. Lit.).

In Clathraten des Phenols (v.STACKELBERG, 1956; BRODALLA und MOOTZ, 1983), Hydrochinons (PALIN und POWELL, 1947) und einiger Substitutionsvarianten von "Dianin's Compound" (HARDY et al., 1979; zit. Lit.) liegen unzweifelhaft durch Wasserstoffbrücken zu einem ebenen Sechsring verbundene Hydroxylgruppen vor. Hier kann Wasserstoffbrückenbindung als ursächlich für die Chlathratbildung angesehen werden. In Clathraten des S-H-Analogons von "Dianin's Compound", z.B. des 4-p-Mercaptophenyl-2,2,4-trimethylchroman/Tetrachlorkohlenstoff-Systems, ist eine ausreichend starke Wasserstoffbrückenbindung fraglich. Hier sollten Charge-Transfer-Wechselwirkungen innerhalb des Käfigs und zwischen Käfig und Gastmolekülen in Erwägung gezogen werden bzw. Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

In der Kristallstruktur von Bariumthiosulfat-Monohydrat liegen nach einer Neutronenbeugungsuntersuchung von MANOJLOVIC-MUIR (1975) Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen selbst (gewinkelte Ketten, H-Disorder) und zum Thiosulfatanion nur mit Schwefel als Akzeptoratom vor. Im Hinblick auf die Ladungsdichten sollte man in Konkurrenz zum Schwefelatom eher eine Akzeptorfunktion von Sauerstoffatomen des Thiosulfat-Anions erwarten. In höheren Hydraten von Thiosulfaten (ELERMAN et al., 1982; zit. Lit.) treten sowohl O-H···S- als auch O-H···O-Brücken auf. Aufgrund der hier größeren Zahl der H-Donor-Funktionen ist dies nicht verwunderlich. In diesen Salzhydraten wird primär die Koordinationssphäre des Kations die Struktur prägen. Es bleibt zu untersuchen, ob beim Bariumthiosulfat-Monohydrat nur "zufällig" günstige sterische Verhältnisse den Schwefel in der Ausübung der Akzeptorfunktion bevorzugen.

5.9 ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNGEN

S-H···S-Wasserstoffbrückenbindung ist nur in wenigen Modellsystemen eindeutig charakterisiert. Wegen des diffusen Charakters der freien Elektronenpaare als Akzeptorfunktion am Schwefelatom sind diese Wechselwirkungen in der Regel nur sehr schwach. In Festkörpern sind bei Raumtemperatur existente S-H···S-Brücken nur dann zu erwarten, wenn als Akzeptorsystem Schwefelatome erhöhter Elektronendichte (anionisch oder negative Partialladung durch Mesomerie) vorliegen. In nicht derart "aktivierten" Systemen erscheinen geordnete Wasserstoffbrücken nur bei sehr tiefen Temperaturen möglich.

Als Kriterium für die Existenz einer S-H···S-Brücke ist der Donor-Akzeptor-Abstand ohne Kenntnis der Wasserstoffposition nicht ausreichend. Bei schwachen S-H···S-Wechselwirkungen ist auch mit spektroskopischen Methoden keine klare Abgrenzung zu anderen zwischenmolekularen Kräften möglich. In solchen Fällen kann nur die vollständige Strukturanalyse die Brückenfunktion des Wasserstoffs beweisen. Abstandskriterien auf der Grundlage von VAN DER WAALS-Radien sind bei vergleichenden Betrachtungen von Wasserstoffbrücken sinnvoller, wenn dabei die Abhängigkeit der möglichen Donor-Akzeptorabstände vom Winkel an der Wasserstoffbrücke berücksichtigt wird. Für das Schwefelatom sollte ein VAN DER WAALS-Radius von ca. 195 pm (statt bisher ca. 185 pm) angenommen werden.

In Konkurrenz zu Wasserstoffbrückenbindung können zwischen Schwefelatomen, wie generell bei Elementen ab der dritten Periode, Charge-Transfer-Wechselwirkung bzw. Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe (EDA) auftreten. Die Bindungsenthalpien liegen in der gleichen Größenordnung wie die

starker S-H···S-Brücken. Es ist fraglich, ob diese zwischenmolekularen Kräfte bei früheren Diskussionen und bisherigen Angaben zu VAN DER WAALS-Radien des Schwefels ausreichend berücksichtigt sind.

Weitere experimentelle Daten sind zur Klärung der noch offenen Fragen über den Charakter intermolekularer S(-H)···S-Wechselwirkungen erforderlich.

6. KRISTALLSTRUKTURANALYSEN

In diesem Kapitel werden Kristallstrukturen von Verbindungen vorgestellt, die als Randkomponenten oder intermediäre Phasen bei den Systemuntersuchungen mit Schwefelwasserstoff von Bedeutung waren oder deren Stukturaufklärung - wie im Fall der CO_2-isosteren Verbindungen (Kap. 6.7) - für weitergehende Schlußfolgerungen hilfreich sein sollten.

Weitere Kristallstrukturanalysen wurden durchgeführt oder in Angriff genommen. So wurden z.B. von NH_3 und H_2S mehrere Einkristalle gezüchtet und vermessen. Bei NH_3 ergaben sowohl die Differenzthermoanalyse als auch Röntgenpulvermethoden Hinweise auf eine weitere polymorphe Form, die jedoch bei der Einkristalluntersuchung nicht bestätigt werden konnte (hier könnte eine metastabile Phase vorgelegen haben; es ist aber nicht auszuschließen, daß geringe Feuchtigkeitsmengen die ersten Messungen beeinträchtigten). Bei H_2S, Phase I, konnten die Parameter der Schwefelatome zwar bis zu einem R-Wert von 0,009 verfeinert werden, aber es gelang nicht, die Wasserstoffatome zu lokalisieren oder Hinweise auf bestimmte Molekülausrichtungen zu erhalten. In anderen Fällen verhinderten experimentelle Schwierigkeiten (wie z.B. Vereisung der Probenkapillaren auf dem Diffraktometer, ungenügende Temperaturkonstanz des Kaltgasstroms, Instabilität der präparierten Probe bis zur Bereitstellung des Diffraktometers) eine vollständige Vermessung. Auf eine nähere Beschreibung dieser Experimente wird verzichtet, da die erhaltenen Teilergebnisse noch keinen Fortschritt darstellen.

Nachfolgend werden zunächst die grundlegenden Rechenschritte zur Kristallstrukturanalyse dargelegt und - um ständige Wiederholungen zu vermeiden - allgemeine Erläuterungen zu den Tabellen und Abbildungen gegeben.

6.1 RECHENSCHRITTE ZUR KRISTALLSTRUKTURANALYSE

Röntgenstrahlen werden an den Elektronenhüllen der Atome gestreut. Jedes Kristallgitter hat ein charakteristisches Beugungsverhalten gegenüber Röntgenstrahlen. Dabei treten diskrete Reflexe auf, die Rückschlüsse auf Art und Lage (sowie die thermische Bewegung) der Atome in der Elementarzelle des jeweiligen Kristallgitters zulassen.
Die BRAGGsche Gleichung

$$n\,\lambda = 2\,d(hkl)\cdot\sin\theta(hkl)$$

bildet die Grundlage für die geometrische Auswertung der Röntgenbeugungsbilder. Dabei wird die Beugung als Reflexion der Röntgenstrahlung mit der Wellenlänge λ an einer Schar paralleler Netzebenen im Abstand d unter einem bestimmten Winkel θ beschrieben. Die einzelnen Ebenen verlaufen durch Gitterpunkte und werden hinsichtlich ihrer Orientierung zu den Kanten der Elementarzelle durch die MILLERschen Indizes (hkl) gekennzeichnet.

Das Streuvermögen der gesamten Elementarzelle ergibt den Strukturfaktor F(hkl), dessen Betrag als "Strukturamplitude" aus der Messung der Reflexintensitäten I(hkl) über Korrekturfaktoren k (z.B. LORENTZ-Faktor, Polarisationsfaktor) bei der sog. Datenreduktion zugänglich ist:

$$I(hkl) = k^2|F(hkl)|^2$$

Der Strukturfaktor ergibt sich nach phasengerechter Summation über die komplexen Streubeiträge mit f_n als Atomformfaktoren und x_n, y_n, z_n als Lagekoordination aller in der Elementarzelle enthaltenen Atome:

$$F(hkl) = \sum_n f_n \exp[2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)]$$

Statt der Summation über die Streubeiträge diskreter Atome kann der Strukturfaktor auch als Integral über Inkremente der dreidimensional-periodischen Elektronendichtefunktion $\rho(x,y,z)$ beschrieben werden:

$$F(hkl) = \int_0^1\int\int V \cdot \rho(x,y,z) \cdot \exp[2\pi i(hx+ky+lz)]\,dxdydz$$

Durch FOURIER-Transformation gelangt man zu der folgenden Gleichung, nach der die Elektronendichtefunktion aus den Strukturfaktoren F(hkl) berechnet werden kann:

$$\rho(x,y,z) = 1/V \sum_{hkl}\sum\sum F(hkl) \cdot \exp[-2\pi i(hx+ky+lz-\Phi(hkl))]$$

Aus den Maxima dieser Funktion sind die Atomlagen nur dann bestimmbar, wenn auch die Phasen $\Phi(hkl)$ der Strukturfaktoren zumindest näherungsweise bekannt sind. Diese Phasen sind bei der Intensitätsmessung nicht erfaßbar, und somit besteht das grundsätzliche Problem der röntgenographischen Strukturanalyse darin, zunächst geeignete Näherungswerte zu finden (Phasenproblem). Dazu sind z.B. die PATTERSON-Funktion oder sog. Direktmethoden einsetzbar.

Die PATTERSON-Funktion

$$P(u,v,w) = 1/V \int_0^1\int\int (x,y,z)\,\rho(x+u,y+v,z+w)\,dxdydz$$

erreicht Maxima, wenn die Vektorkomponenten u, v, w dem Abstand zweier Atome entsprechen. Durch FOURIER-Transformation erhält man eine Form mit den experimentellen Strukturamplituden F(hkl)

$$P(u,v,w) = 1/V \sum_{hkl}\sum\sum |F^2(hkl)| \cdot \exp[2\pi i(hu+kv+lw)]$$

Die Höhe der Maxima ist proportional dem Produkt der Ordnungszahlen dieser Atome. Daher ist die Deutung der PATTERSON-Funktion dann einfach, wenn die Elementarzelle wenige schwere, d.h. sich in der Elektronenzahl deutlich abhebende Atome enthält (Schweratommethode).

Direktmethoden basieren z.B. auf der Vorgabe von Startphasen, d.h. die Phasen der normalisierten Strukturfaktoren E(hkl) nach KARLE und HAUPTMANN (1956) werden für zwei Reflexe festgelegt. Vorzeichen und Strukturfaktor eines dritten Reflexes ist durch die Beziehung

$$S(F_{hkl}) \approx S(F_{h'k'l'}) \cdot S(F_{h-h',k-k',l-l'})$$

nach SAYRE (1952) festzulegen und überprüfbar.

Die Zusammenhänge zwischen E(hkl) und F(hkl) gibt die Gleichung

$$E^2(hkl) = \frac{|F(hkl)|^2}{\varepsilon \sum_{n=1}^{N} f_n^2}$$

wieder. Der ganzzahlige Faktor ε hat meist den Wert 1; größere Werte sind für spezielle Reflexgruppen in bestimmten Raumgruppen gegeben.

Die in den obigen Gleichungen einzusetzenden Atomformfaktoren sind von der Wellenlänge der Primärstrahlung, dem Streuwinkel und der thermischen Bewegung der Atome abhängig. Für ruhende Atome ist f_n^o demnach als Funktion von $\sin\theta/\lambda$ tabelliert. Nach $f_n = f_n^o \cdot f_T$ ist der Temperaturfktor f_T bei isotroper thermischer Atombewegung durch

$$f_T(hkl) = \exp(-B\sin^2\theta(hkl)/\lambda^2)$$

bei anisotroper thermischer Atombewegung durch

$$f_T(hkl) = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + 2B_{23}klb^*c^* + ...)]$$

zu beschreiben.

Nach Berechnung der Atomkoordinaten sind die Atomparameter sowie ein Skalierungsfaktor k nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate zu verfeinern, d.h. die Funktion

$$M = \sum_{hkl} w(hkl)(|F_o(hkl)|-|kF_c(hkl)|)^2$$

und damit die Differenz zwischen den beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturamplituden wird minimiert.

Für die Bewichtung w(hkl) wird dabei der folgende Ausdruck verwendet:

$$1/w(hkl) = \sigma_F^2 + (c \cdot F_o(hkl))^2,$$

wobei der Wert c meist zwischen 0 und 0.03 liegt.

Nach hinreichend genauer Verfeinerung der Atomlagen können die Koordinaten von Wasserstoffatomen einer Differenz-FOURIER-Synthese der Elektronendichte entnommen werden.

Ein Kriterium für die Genauigkeit und Güte einer Kristallstrukturanalyse stellte der R-Wert (R, bzw. unter Einbeziehung der Bewichtung R_w) dar:

$$R = \frac{\sum_{hkl} ||F_o(hkl)| - |F_c(hkl)||}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

$$R_w = \left| \frac{\sum_{hkl} w(hkl)(|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|)^2}{\sum_{hkl} w(hkl)\,|F_o(hkl)|^2} \right|^{1/2}$$

Die im folgenden genannten R-Werte (R und R_w) beziehen sich nur auf die beobachteten Reflexe ($I > 1{,}96\,\sigma_I$), während R' und R_w' für alle Reflexe gelten.

6.2 ALLGEMEINES ZU TABELLEN UND ABBILDUNGEN

Die Standardabweichungen zu den Zahlenwerten sind in Klammern in Einheiten der letzten Stelle des jeweiligen Zahlenwertes angegeben.

Die gelisteten Atomkoordinanten x, y, z sind relative Werte in Bruchteilen der kristallographischen Achsen.

Die isotropen (H-Atome) und anisotropen Temperaturfaktoren (übrige Atome) werden in $Å^2$ bzw. $10^4 pm^2$ entsprechend dem jeweiligen in Kap. 6.1 erläuterten Ausdruck angegeben. Ein aus den anisotropen Temperaturfaktoren nach

$$B_{eq} = \frac{1}{3}(B_{11} \cdot a^{*2} \cdot a^2 + \ldots + B_{23} \cdot b^* \cdot c^* \cdot b \cdot c \cdot \cos\alpha)$$

rechnerisch ermittelter Äquivalenzwert ist zusätzlich aufgeführt.

Die interatomaren Abstände in pm und Winkel in Grad wurden nicht auf bestimmte Modellfälle thermischer Bewegung korrigiert.

Die in den Abbildungen der Kristallstrukturen dargestellten thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Für Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit einheitlich ein kleinerer fixierter Wert gewählt. Bei den als Kalotten dargestellten Atomen ergeben sich die Kugelradien durch die zugehörigen VAN DER WAALS-Radien.

Die intramolekularen Bindungsabstände zu Wasserstoffatomen erscheinen als Folge bekannter systematischer Fehler der Röntgen-Beugungsmethode gegenüber den Standardwerten mehr oder weniger stark verkürzt (intermolekulare Abstände in Wasserstoffbrücken entsprechend verlängert).

6.3 AMMONIUM- UND TETRAMETHYLAMMONIUMHYDROGENSULFID

Die Kristallstrukturen dieser Hydrogensulfide tetraedrischer Kationen werden beschrieben und anschließend Isotypiebeziehungen zu Strukturen ähnlicher Verbindungen aufgezeigt.

6.3.1 DIE STRUKTUR VON AMMONIUMHYDROGENSULFID

Ammoniumhydrogensulfid wurde durch einfache Vereinigung von NH_3- und H_2S-Gas in einer Vakuumlinie präpariert. Die Einkristallzucht erfolgte in geschlossenen Glaskapillaren durch Sublimation mittels fokussierter Strahlung. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben. Im folgenden werden nur die Ergebnisse der Messung bei -100°C verwendet, weil dabei insbesondere die Wasserstoffatome genauer lokalisiert werden konnten und sich ansonsten keine signifikanten Unterschiede

Tab. 6.1 Ammoniumhydrogensulfid
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	P4/nmm	
Meßtemperatur	-100^{o}C	RT
Elementarzelle	a = 599.5(2) pm	a = 600.9(1) pm
	c = 393.5(1) pm	c = 398.8(1) pm
Dichte (ber.) ; Z	1.18 mg/mm^3 ; 2	1.17 mg/mm^3 ; 2
$2\theta_{max}$	60^{o}	70^{o}
Reflexe beob. / ges.	136 / 136	201 / 204
variierte Parameter	12	12
R-Werte R / R'	0.017 / 0.017	0.017 / 0.017
R_w/ R_w'	0.020 / 0.020	0.019 / 0.01

zeigten. Die ermittelten Atomparameter (Ursprung im Symmetriezentrum 2/m) sind in Tabelle 6.2 gelistet; Tabelle 6.3 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.2 Ammoniumhydrogensulfid
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
N	0.25	0.75	0.5	1.75(2)
S	0.25	0.25	0.1478(1)	1.51(1)
H(N)	0.25	0.628(3)	0.374(2)	2.7(3)
H(S)	0.194(5)	0.194	-0.180(9)	2.0(13)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	1.65(4)	B_{11}	1.94(5)	0.0	0.0	0.0
S	1.54(2)	B_{11}	1.43(2)	0.0	0.0	0.0

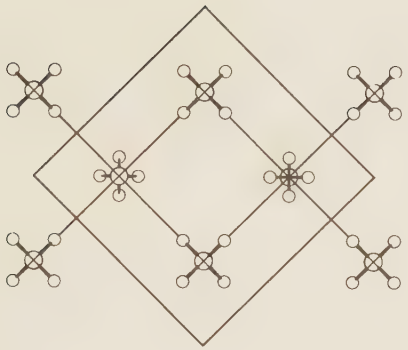
Tab. 6.3 Ammoniumhydrogensulfid
Bindungsabstände und Bindungswinkel

N-H(N)	88(1) pm	H(N)-N-H(N)	108(1) bis 112(1)°
S-H(S)	138(3) pm		

6.3.1.1 Beschreibung und Diskussion

Die tetraedrischen Ammoniumkationen (N in $\bar{4}$2m) und die Hydrogensulfidanionen (S in 4mm) sind zu gewellten Schichten parallel zur a-b-Ebene verknüpft (Abb. 6.1), indem jedes Ammoniumion über N-H···S-Wasserstoffbrücken mit vier Hydrogensulfidionen verbunden ist und umgekehrt (N····S 330,2(1), N-H 88(1), H···S 243(1) pm, Winkel N-H···S 167(1)°). Die Hydrogensulfidanionen sind dabei alternierend über und unter den Schichten aus Ammoniumkationen angeordnet. Das Wasserstoffatom der Hydrogensulfidanionen weist jeweils auf die verbliebenen Lücken in der darüberliegenden Schicht von Ammoniumionen.

a



b

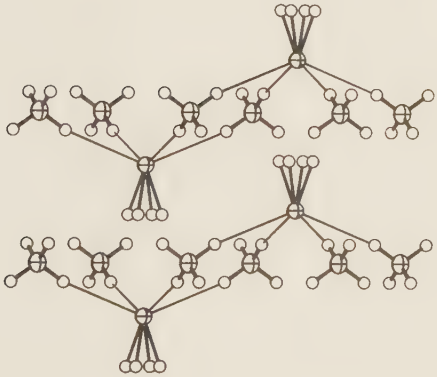


Abb. 6.1: Die Kristallstruktur von Ammoniumhydrogensulfid: a) Blick auf die a-b-Ebene; b) Blick entlang [2 1 0] (mit den vier Disorderpositionen der H-Atome der SH-Anionen.)

Tatsächlich ist das H-Atom des Hydrogensulfidanions in c-Richtung nicht direkt auf das nächste Schwefelatom ausgerichtet, sondern weicht Anion-Anion-Kontakten aus. Daher treten vier - in der Besetzung sich gegenseitig ausschließende - äquivalente Disorderpositionen auf. Dabei sind die resultierenden Abstände S····S und H···S mit 393,5(1) bzw. 269(1) pm bei einem Winkel von 149(2)° noch etwas kleiner als die Summe der VAN DER WAALS-Radien. In

den relativ kurzen Abständen von Ionen gleicher Ladung - insbesondere der linearen, zweiatomigen Anionen - und den dabei resultierenden Abstoßungskräften könnte der hohe Dampfdruck der Verbindung eine Erklärung finden (Existenz einer Schmelze nur unter hohem Druck; Schmelzpunkt 118°C bei 150 bar).

6.3.2 DIE STRUKTUR VON TETRAMETHYLAMMONIUMHYDROGENSULFID

Die Präparation von Tetramethylammoniumhydrogensulfid wurde durch Neutralisation von Tetramethylammoniumhydroxid mit H_2S in Methanol durchgeführt (COTTON und WADDINGTON, 1966; siehe Kap. 4.2.1.2.1). Geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus Isopropanol unter Argonatmosphäre erhalten. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.4 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 6.5 gelistet; Tabelle 6.6 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.4 Tetramethylammoniumhydrogensulfid
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4/nmm
Meßtemperatur	RT
Elementarzelle	a = 776.1(1) pm
	c = 553.4(1) pm
Dichte (ber.) ; Z	1.08 ; 2
$2\theta_{max}$	60^{o}
Reflexe beob. / ges.	276 / 301
variierte Parameter	21
Bewichtung c	0.01
R-Werte R / R'	0.022 / 0.024
R_w/ R'_w	0.033 / 0.033

Tab. 6.5 Tetramethylammoniumhydrogensulfid
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
N	0.25	0.75	0.5	2.73(2)
S	0.25	0.25	0.1480(1)	4.19(1)
C	0.25	0.5940(1)	0.6574(2)	4.17(3)
H(1)	0.25	0.499(2)	0.559(2)	5.5(3)
H(2)	0.144(1)	0.594(1)	0.754(2)	5.5(2)
H(S)	0.25	0.25	-0.032(10)	10.7(13)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	2.81(4)	B_{11}	2.59(5)	0.0	0.0	0.0
S	4.57(2)	B_{11}	3.43(3)	0.0	0.0	0.0
C	5.98(6)	2.73(4)	3.81(5)	0.0	0.0	0.35(3)

Tab. 6.6 Tetramethylammoniumhydrogensulfid
Bindungsabstände und Bindungswinkel

N-C	149.2(1) pm	C-N-C	108.5(1); 110.0(1)°
C-H	92(2); 98(1) pm	H-C-H	110(1) - 113(1)°
S-H(S)	98(4) pm	N-C-H	106(1) - 108(1)°

6.3.2.1 Beschreibung und Diskussion

Die Tetramethylammonium-Kationen bilden eine pseudokubisch-primitive Matrix ($a' = b' = a/2 \cdot \sqrt{2}$ = 548,8 pm; $c' = c$ = 553,4 pm) durch Stapelung von Schichten (Abb. 6.2), in denen benachbarte tetraedrische Kationen jeweils mit parallelen Kanten zueinander angeordnet sind (die Ecken von je vier Tetraedern weisen auf eine Position mit der Punktsymmetrie 4mm). In diesen Schichten verbleiben tetragonal-pyramidale Mulden alternierender Ausrichtung (umgeben von vier Tetraederflächen der Tetramethylammonium-Kationen

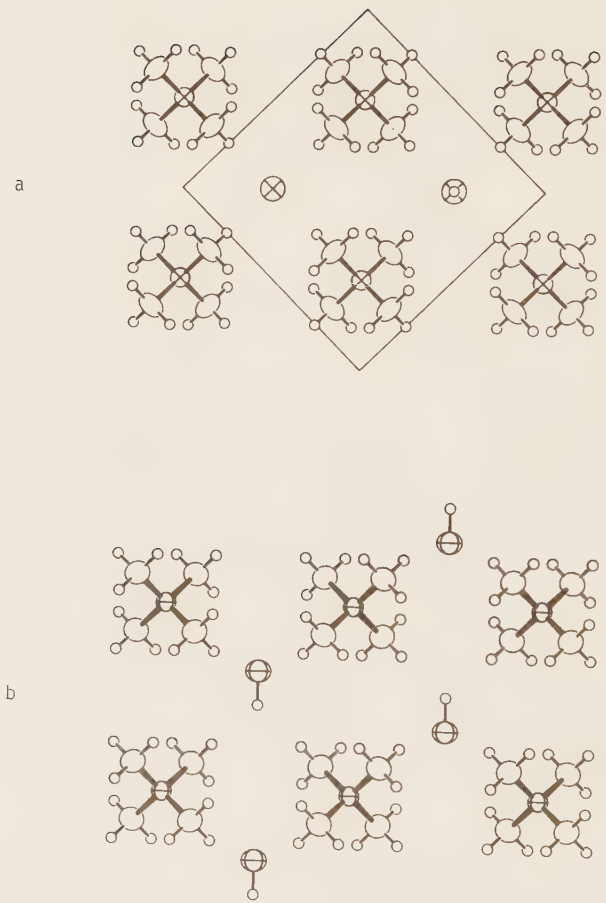


Abb. 6.2: Die Kristallstruktur von Tetramethylammonium-hydrogensulfid: a) Blick auf die a-b-Ebene; b) Blick entlang [1 1 0].

einer Schicht). Über den Tetraederflächen der Tetramethylammonium-Kationen in den tetragonal-pyramidalen Mulden der Kationen-Matrix ist jeweils das Schwefelatom der Hydrogensulfid-Anionen angeordnet.

Die Hydrogensulfidanionen sind nur relativ locker in den Lücken eingelagert. C-H···S-Wasserstoffbrücken treten nicht auf. Die dementsprechenden Abstände (C····S 388,3(1), C-H(1) 92(2), H(1)···S 298(1)pm bei einem Winkel C-H(1)···S von 167°) sind nur unwesentlich kürzer als die Summe der VAN DER WAALS-Radien. Daher sollten hier elektrostatische Wechselwirkungen der umgebenden Kationenmatrix, ausgehend vom Stickstoffatom des Tetramethylammoniumions als Ladungsschwerpunkt, überwiegen.

6.3.3 ISOTYPIEBEZIEHUNGEN

Ammoniumhydrogensulfid war bisher nur hinsichtlich der Schweratomlagen kristallographisch charakterisiert (WEST, 1934). Durch das Auffinden der Wasserstoffatomlagen und die damit bekannte Ausrichtung der Ionen sind nunmehr Aussagen über Isotypiebeziehungen möglich. Eine Kristallstrukturanalyse von Tetramethylammoniumhydrogensulfid lag bisher nicht vor. In einer derartigen Verbindung konnten zudem erstmals Wasserstoffatome lokalisiert werden. Ein Vergleich dieser Kristallstrukturen von ladungsasymmetrischen Ionen (lineares Anion, tetraedrisches Kation) mit denen ähnlicher Verbindungen könnte weitere Hinweise auf die Art der Kation-Anion-Wechselwirkungen liefern.

Die Alkalimetallhydrogensulfide kristallisieren unterhalb ihres Schmelzpunkt im NaCl-Typ, bei niedrigeren Temperaturen liegen rhomboedrisch verzerrte Formen vor. Durch Einkristallmethoden konnte bisher nur die Struktur der rhomboedrischen Form des Kaliumhydrogensulfids vollständig charakterisiert werden (JAKOBS und ERTEN, 1981).
Ammoniumhalogenide gelten als kristallographisch gut untersucht. Während vom Fluorid bei Normaldruck nur eine Form, die im Wurtzit-Typ, bekannt ist (ADRIAN und FEIL, 1969; MOROSIN, 1970), kristallisieren die anderen in mehreren polymorphen Formen: bei höherer Temperatur liegt jeweils der NaCl-Typ, darunter der CsCl-Typ vor. Umwandlung

in tetragonale Phasen zeigen NH_4Br (-38,1°C), ND_4Br (-58,4°C, unterhalb -104°C wieder einem dem CsCl ähnlichen Typ) und NH_4I (-41,6°C) bei weiterer Temperaturabsenkung (LEVY und PETERSON, 1952; zit. Lit.).

Ammoniumhydrogensulfid ist zu der tetragonalen Phase des Ammoniumbromids (ND_4Br-Phase III, LEVY und PETERSON, 1952) weitgehend isotyp.

Kristallographische Untersuchungen von Tetramethylammoniumsalzen zeigten für das Perchlorat und Permanganat (HERRMANN und ILGE, 1929; McCULLOUGH, 1964) ebenfalls die Raumgruppe P4/nmm (VISSER und VOS, 1964, fanden für das Dichlorojodid $P\bar{4}2_1m$). Tetramethylammoniumsalze sollten eine weitgehende Isotypie zu Phosphoniumjodid (SEQUEIRA und HAMILTON, 1967) aufweisen.

NH_4Br-Phase(III) und Phosphoniumjodid gelten als Standardvertreter tetragonaler Strukturtypen pseudokubischer Salze. In erster Näherung sind sie als verzerrte CsCl-Strukturen zu betrachten (für CsCl selbst ist bei vergleichbarer tetragonaler Aufstellung $a/c = \sqrt{2}$ und der z-Parameter des Anions 0,5). Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich dieser Parameter zu den hier untersuchten Hydrogensulfiden - jeweils bezogen auf eine Position mit Ausrichtung der Ecken der tetraedrischen Kationen auf das Anion:

Salz	a/c	z
CsCl	1.414	0.5
NH_4Br(III)	1.409	0.47
NH_4HS	1.524	0.352
PH_4I	1.376	0.604
$N(CH_3)_4HS$	1.402	0.648

Im Vergleich zur CsCl-Struktur (Koordinationszahl 8) zeigt sich - insbesondere in den von 0,5 verschiedenen z-Parametern für die Anionen - jeweils eher der Charakter einer Schichtstruktur (Koordination 4 + 4), der bei den linearen HS^--Anionen besonders ausgeprägt ist.

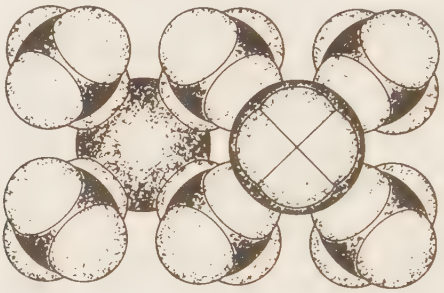
Der Unterschied NH_4Br(III) und PH_4I läßt sich so beschreiben, daß bei der 4 + 4-Koordination im ersten Fall die vier kürzeren N····Br-Abstände Wasserstoffbrücken sind und die vier längeren nicht, während beim PH_4I nur die längeren P····I Abstände als (zudem nur schwache) Wasserstoffbrücken interpretiert werden können. Diese Unterscheidung zwischen diesen beiden Strukturtypen ist aber bei Tetramethylammonium-Salzen (schon wegen der fehlenden Donor-Eigenschaften des Kations für Wasserstoffbrücken) nicht anwendbar.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung und Klassifizierung der beiden Strukturtypen besteht in der relativen Ausrichtung der tetraedrischen Kationen zu den nächsten Anionen (z-Parameter jeweils kleiner als 0,5). Während im Fall des NH_4Br(III) die H-Atome als Ecken der tetraedrischen Kationen auf das Anion ausgerichtet und die Ionen innerhalb der a-b-Ebene durch N-H···Br-Wasserstoffbrücken verknüpft sind, sind im Fall des PH_4I die tetraedrischen Kationen (90° um die $\bar{4}$-Achse gedreht) mit den Ecken von den Anionen abgewendet. In den Abbildungen 6.3 und 6.4 ist dieser Vergleich für die Kristallstrukturen von NH_4HS (entsprechend NH_4Br-Phase III) und $N(CH_3)_4$ HS (entsprechend PH_4I) dargestellt.

Durch das lineare, ladungsasymmetrische Hydrogensulfid-Anion wird diese Unterscheidung besonders deutlich. Während beim Ammoniumhydrogensulfid das Schwefelatom des Anions direkt über den Ecken der vier nächsten koordinierten tetradrischen Kationen liegt, ist im Fall des Tetramethylammoniumhydrogensulfids das Hydrogensulfidanion entgegengesetzt

ausgerichtet (Abb. 6.3 und 6.4). Das Schwefelatom als negativer Ladungsschwerpunkt liegt über den tetragonal-pyramidalen Mulden in den Schichten der tetraedrischen Kationen.

a



b

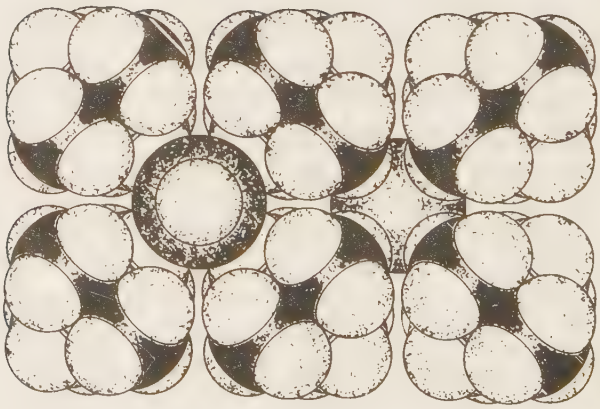


Abb. 6.3: Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen von Ammoniumhydrogensulfid (a) und Tetramethylammoniumhydrogensulfid (b) als Kalottenmodell jeweils mit Blick auf die a-b-Ebene.

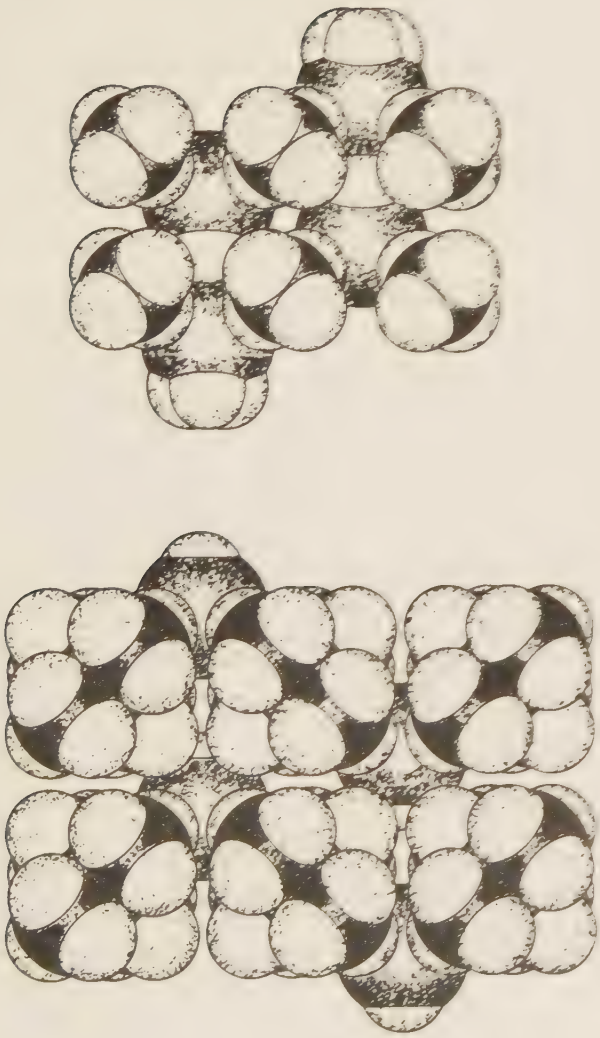


Abb. 6.4: Vergleichende Darstellung der Kristallstrukturen von Ammoniumhydrogensulfid (oben) und Tetramethylammoniumhydrogensulfid (unten) als Kalottenmodell jeweils mit Blick entlang [1 ...

Diese Art der Unterscheidung ermöglicht zwanglos die Klassifizierung der Tetramethylammoniumsalze nach dem PH_4I-Strukturtyp (und umgekehrt). Auch beim Phosphoniumjodid sind die Anionen eher in den tetragonal-pyramidalen Mulden über den Flächen der vier nächsten koordinierenden tetraedrischen Kationen angeordnet (Abstand P····I 367,9(4) pm) als durch schwache Wasserstoffbrücken zu den Kationen der darüberliegenden Schicht (Abstand P····I 424,4(5) pm) gebunden.

Die Systematik der Ausbildung dieser unterschiedlichen Strukturtypen sollte darin begründet sein, daß Wasserstoffbrückenbindungssysteme zu einem $NH_4Br(III)$- bzw. NH_4HS-Typ führen, während solche Kationen, die dazu in einem geringeren Maße befähigt sind, eine PH_4I- bzw. $N(CH_3)_4HS$-Struktur ausbilden. Bei PH_4^+- und $N(CH_3)^+$-Kationen ist die Polarisierung der Ecken der Tetraeder geringer und ionische Wechselwirkungen werden eher vom Zentrum des tetraedrischen Kations ausgehen. Die günstigste Anordnung der Anionen ist gerade deshalb über den Flächen dieser Kationen-Tetraeder gegeben.

6.4 ETHANOLAMINE

Die Kristallstrukturen von Mono-, Di- und Triethanolamin werden nachfolgend vorgestellt und insbesondere hinsichtlich der vorliegenden intermolekularen Wechselwirkungen verglichen. Zusätzlich werden die Strukturen der isotypen Salze Triethanolammoniumhydrogensulfid und -chlorid beschrieben.

6.4.1 DIE STRUKTUR VON ETHANOLAMIN

Die Einkristallzucht erfolgte mittels fokussierter Strahlung (BRODALLA und MOOTZ, 1981) direkt auf dem Diffraktometer. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zu Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.7 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 6.8 gelistet; Tabelle 6.9 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.7 2-Hydroxyethylamin
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C c
Meßtemperatur	-10^{o}C
Elementarzelle	a = 502.6(3) pm
	b = 881.8(6) pm
	c = 831.9(7) pm
	β = 107.44(6)^{o}
Dichte (ber.) ; Z	1.15 mg/mm^3 ; 4
$2\theta_{max}$	60^{o}
Reflexe beob. / ges.	474 / 488
variierte Parameter	63
Bewichtung c	0.01
R-Werte R / R'	0.035 / 0.036
R_w/ R'_w	0.048 / 0.048

Zur Oberprüfung wurden auch Berechnungen in der zentrosymmetrischen Raumgruppe C 2/c mit eine Disorder der N- und O-Atomlagen durchgeführt. Schon die dabei erhaltenen R-Werte (R/R' = 0,067/0,067; R_w/R'_w = 0,126/0,126) belegen, daß die Struktur signifikant azentrisch ist.

Tab. 6.8 2-Hydroxyethylamin
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
N	0.3418	0.3894(2)	0.3516	3.07(4)
C(1)	0.3344(5)	0.2439(2)	0.4385(3)	2.87(5)
C(2)	0.1657(5)	0.2491(3)	0.5616(3)	2.89(5)
O	0.1763(3)	0.1081(2)	0.6397(2)	3.30(4)
H(N1)	0.433(8)	0.396(4)	0.303(5)	4.9(7)
H(N2)	0.407(9)	0.451(6)	0.420(6)	6.7(9)
H(11)	0.246(4)	0.169(2)	0.347(2)	1.7(3)
H(12)	0.552(5)	0.244(3)	0.513(3)	3.1(5)
H(21)	0.004(6)	0.305(3)	0.510(3)	3.1(4)
H(22)	0.13(1)	0.341(7)	0.574(7)	7.0(10)
H(O)	0.36(1)	0.077(7)	0.694(6)	7.4(11)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	3.54(7)	3.17(7)	2.86(7)	-0.64(6)	1.49(7)	-0.22(5)
C(1)	3.25(8)	2.52(7)	3.20(8)	-0.07(5)	1.51(7)	0.26(6)
C(2)	2.67(6)	3.39(9)	2.89(7)	-0.21(5)	1.23(6)	-0.31(6)
O	3.89(7)	3.15(6)	3.28(6)	-0.16(5)	1.73(6)	0.05(5)

6.4.1.1 Beschreibung und Diskussion

Wie Abb. 6.5 zeigt, sind in der Kristallstruktur die Ethanolamin-Moleküle über Wasserstoffbrücken N-H···O zu gewinkelten Ketten, die parallel zu der längeren a-c-Flächendiagonalen verlaufen, verknüpft (N····O 277,7(2), N-H 70(4), H···O 209(4) pm, Winkel N-H···O 172(4)°).

Tab. 6.9 2-Hydroxyethylamin
Bindungsabstände und Bindungswinkel

N-C(1)	144.7(3) pm		
C(1)-C(2)	151.4(4) pm	N-C(1)-C(2)	113.9(2)°
C(2)-O	139.6(3) pm	C(1)-C(2)-O	109.7(2)°
N-H(1)	70(4) pm		
N-H(2)	79(5) pm	H(1)-N-H(2)	98(5)°
C(1)-H(11)	100(2) pm	C(1)-N-H(1)	118(3)°
C(1)-H(12)	108(3) pm	C(1)-N-H(2)	108(4)°
C(2)-H(21)	94(3) pm		
C(2)-H(22)	85(6) pm		
O-H	94(5) pm	C(2)-O-H	112(3)°

Diese Ketten sind untereinander durch nur relativ schwache N-H···O- und O-H···N-Brücken
N···O 314,3(2), N-H 79(5), H···O 237(5) pm, N-H···O 169(5)°
O····N 328,0(2), O-H 94(5), H···N 240(5) pm, O-H···N 156(5)°
zu einem dreidimensionalen Bauzusammenhang vernetzt. Jede Aminogruppe (Hydroxylgruppe) übt Protondonorfunktion zu zwei (einer) Hydroxylgruppen (Aminogruppe) und Protonakzeptorfunktion zu einer (zwei) weiteren Hydroxylgruppe (Aminogruppen) jeweils benachbarter Moleküle aus. Für jedes Ethanolamin-Molekül ergibt sich dabei eine näherungsweise oktaedrische Umgebung und Verknüpfung zu sechs weiteren Molekülen.

Besonders auffällig an dieser Kristallstruktur ist, daß keine Wasserstoffbrücken O-H···O vorhanden sind und daß die Wasserstoffbrücke N-H···O gegenüber dem Typ O-H···N bevorzugt ist.

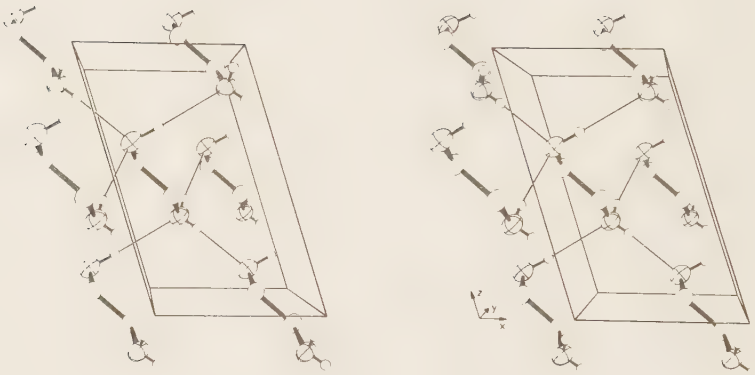


Abb. 6.5: Stereoskopische Darstellung der Wasserstoffbrücken in der Umgebung eines Ethanolaminmoleküls. Die starken Wasserstoffbrücken N-H···O verlaufen parallel zur längeren a-c-Flächendiagonalen.

In x- und z-Richtung ist (wie in Tab. 6.8) der Ursprung so gewählt, daß der Molekülmittelpunkt bei 1/4, y, 1/2 (mit y nahe 1/4) sehr dicht an einem Symmetriezentrum der höhersymmetrischen Raumgruppe C2/c liegt.

Die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen sind aus Gründen der Übersicht nicht wiedergegeben.

6.4.2 DIE STRUKTUR VON DIETHANOLAMIN

Die Einkristallzucht erfolgte mittels fokussierter Strahlung (BRODALLA und MOOTZ, 1981) direkt auf dem Diffraktometer. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und die Ergebnisse der Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.10 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in der Tabelle 6.11 gelistet; Tabelle 6.12 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.10 Bis-(2-hydroxyethyl)-amin
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P $2_1/c$
Meßtemperatur	-81^{o}C
Elementarzelle	a = 446.4(1) pm
	b = 1305.2(2) pm
	c = 981.1(2) pm
	ß = 93.73(2)^{o}
Dichte (ber.) ; Z	1.22 mg/mm^3 ; 4
$2\theta_{max}$	50^{o}
Reflexe beob. / ges.	921 / 1015
variierte Parameter	108
Bewichtung c	0.01
R-Werte R / R'	0.030 / 0.034
R_w/ R'_w	0.040 / 0.041

Die in den Tabellen verwendeten Atomsymbole ergeben sich aus dem folgenden Schema:

```
            H(121)  H(111)  H(N) H(211)  H(221)
H(01)-O(1) - C(12) - C(11) - N -  C(21) - C(22) - O(2)-H(02)
            H(122)  H(112)       H(212)  H(222)
```

Tab. 6.11 Bis-(2-hydroxyethyl)-amin
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
O(1)	-0.1934(2)	0.3820(1)	0.5216(1)	2.09(2)
C(12)	-0.0066(3)	0.2974(1)	0.4891(1)	2.08(3)
C(11)	0.1192(3)	0.3095(1)	0.3511(1)	1.97(3)
N	0.3040(2)	0.4025(1)	0.3456(1)	1.77(2)
C(21)	0.3793(3)	0.4278(1)	0.2062(1)	2.16(3)
C(22)	0.5450(3)	0.5284(1)	0.2006(1)	2.41(3)
O(2)	0.3541(2)	0.6143(1)	0.2127(1)	2.81(2)
H(01)	-0.341(4)	0.385(1)	0.465(2)	4.4(4)
H(121)	-0.121(3)	0.233(1)	0.491(1)	2.5(2)
H(122)	0.154(3)	0.294(1)	0.559(1)	2.1(2)
H(111)	-0.048(3)	0.310(1)	0.279(1)	2.8(3)
H(112)	0.249(3)	0.252(1)	0.332(1)	2.5(2)
H(N)	0.201(3)	0.453(1)	0.379(1)	2.1(2)
H(211)	0.505(3)	0.374(1)	0.173(1)	2.6(3)
H(212)	0.198(3)	0.431(1)	0.144(1)	2.7(3)
H(221)	0.632(3)	0.534(1)	0.113(2)	3.0(3)
H(222)	0.709(3)	0.532(1)	0.274(1)	2.5(3)
HO2	0.311(3)	0.617(1)	0.293(2)	2.8(3)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
O(1)	1.86(4)	2.35(4)	2.08(4)	0.13(3)	0.22(3)	-0.36(3)
C(21)	2.19(5)	1.76(4)	2.29(5)	0.03(4)	0.21(4)	0.10(4)
C(11)	2.02(5)	1.64(5)	2.24(5)	0.11(4)	0.22(4)	-0.24(3)
N	1.78(4)	1.73(4)	1.84(4)	0.19(3)	0.38(3)	-0.14(3)
C(21)	2.11(5)	2.63(5)	1.77(4)	0.22(4)	0.40(4)	-0.10(4)
C(22)	2.13(5)	2.96(6)	2.22(5)	-0.04(4)	0.72(4)	0.28(4)
O(2)	3.30(4)	2.55(4)	2.66(4)	0.31(3)	0.74(3)	0.70(3)

Tab. 6.12 Bis-(2-hydroxyethyl)-amin
Bindungslängen und Bindungswinkel

O(1)-C(12)	143.1(1) pm		
C(12)-C(11)	150.8(2) pm	O(1)-C(12)-C(11)	112.1(1)°
C(11)-N	147.1(1) pm	C(12)-C(11)-N	111.2(1)°
N-C(21)	146.7(1) pm	C(11)-N-C(21)	112.5(1)°
C(21)-C(22)	150.9(2) pm	N-C(21)-C(22)	111.9(1)°
C(22)-O(2)	141.8(2) pm	C(21)-C(22)-O(2)	112.7(1)°
O(1)-H(01)	83(2) pm		
C(12)-H(121)	99(1) pm	C(12)-O(1)-H(O)	110(1)°
C(12)-H(122)	96(1) pm		
C(11)-H(111)	100(1) pm		
C(11)-H(112)	97(1) pm		
N-H(N)	88(1) pm	C(11)-N-H(N)	107(1)°
C(21)-H(211)	97(1) pm	C(21)-N-H(N)	109(1)°
C(21)-H(212)	98(1) pm		
C(22)-H(221)	97(1) pm		
C(22)-H(222)	99(1) pm		
O(2)-H(02)	83(2) pm	C(22)-O(2)-H(02)	107(1)°

6.4.2.1 Beschreibung und Diskussion

Je zwei Diethanolamin-Moleküle bilden ein ringförmiges Dimeres mit der Symmetrie $\bar{1}$ - C_i durch zwei O-H···O-Wasserstoffbrücken (O····O 274,9(1), O-H 83(2), H···O 192(2) pm, Winkel O-H···O 176(1)°) von jeweils einer Hydroxylgruppe zur anderen des inversen Moleküls. Diese Ringe sind untereinander über je zwei symmetrieäquivalente O-H···N-Wasserstoffbrücken (O····N 275,4(1), O-H 83(2), H···N 192(2) pm, Winkel O-H···N 175(2)°) zu einer Säule (Röhre) entlang der a-Achse verknüpft (Abb. 6.6). Die mittleren Ringebenen sind parallel zu den Netzebenen (101) geneigt (Abb. 6.7). In

diese Röhre ragen die H-Atome der Iminogruppe, die nur sehr schwache N-H···O-Wechselwirkungen zu den umgebenden O-Atomen ausbilden (N····O 315,2(1), N-H 88(1), H···O 236(1) pm, Winkel N-H···O 149(1)°).

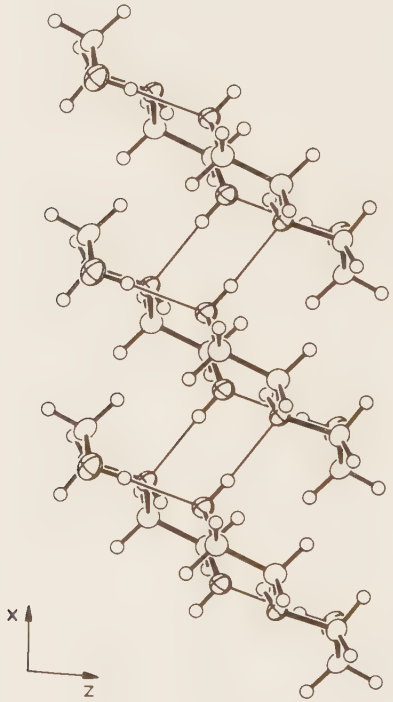


Abb. 6.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $HN(CH_2CH_2OH)_2$: Stapelung der ringförmigen Dimeren und Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken O-H···O; Blick auf die a-c-Ebene.

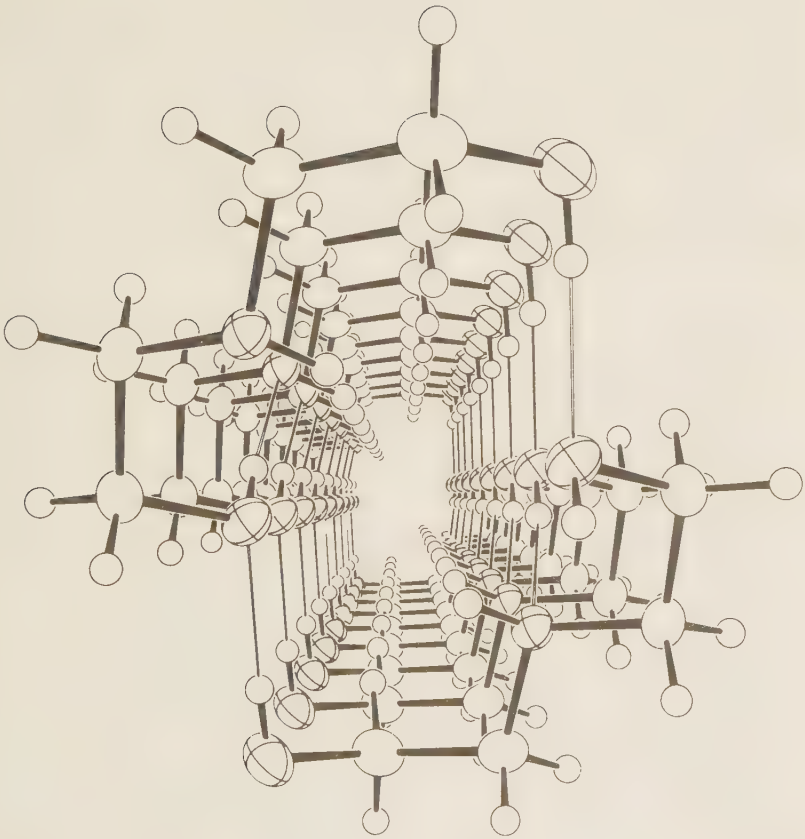


Abb. 6.7: Blick aus endlichem Sehabstand in die aus Diethanolaminmolekülen durch Wasserstoffbrücken O-H···O gebildete "Röhre" (parallel a).

6.4.3 DIE STRUKTUR VON TRIETHANOLAMIN

Die Einkristallzulcht erfolgte mittels fokussierter Strahlung (BRODALLA und MOOTZ, 1981) direkt auf dem Diffraktometer. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Ergebnisse der Verfeinerung der Struktur sind in der Tabelle 6.13 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in der Tabelle 6.14 gelistet; Tabelle 6.15 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.13 Tris-(2-hydroxyethyl)-amin
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$
Meßtemperatur	$-90^{o}C$
Elementarzelle	a = b = 1149.1(1) pm
	c = 1007.0(1) pm
Dichte (ber.) ; Z	1.29 mg/mm^3 ; 6
$2\theta_{max}$	60^{o}
Reflexe beob. / ges.	722 / 762
variierte Parameter	51
Bewichtung c	0.005
R-Werte R / R'	0.026 / 0.027
R_w/ R'_w	0.033 / 0.033

6.4.3.1 Beschreibung und Diskussion

Zwei gegeneinandergestellte Triethanolamin-Moleküle bilden käfigförmige Dimere mit der Symmetrie $\bar{3}$ - C_{3i}, wobei die 2-Hydroxyethylgruppen die freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen umschließen und die Sauerstoffatome durch sechs homodrome symmetrieäquivalente Wasserstoffbrücken

Tab. 6.14 Tris-(2-hydroxyethyl)-amin
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
N	0	0	0.2744(1)	1.03(1)
C(1)	0.1112(1)	0.1295(1)	0.2292(1)	1.22(1)
C(2)	0.2403(1)	0.1769(1)	0.3076(1)	1.32(1)
O	0.2249(1)	0.2004(1)	0.4441(1)	1.55(2)
H(11)	0.087(1)	0.200(1)	0.236(1)	1.6(1)
H(12)	0.129(1)	0.126(1)	0.137(1)	2.1(2)
H(21)	0.271(1)	0.111(1)	0.302(1)	1.8(2)
H(22)	0.308(1)	0.262(1)	0.269(1)	2.2(2)
H(O)	0.082(1)	0.213(1)	0.515(1)	2.7(2)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	0.97(2)	B_{11}	1.15(3)	$0.5B_{11}$	0	0
C(1)	1.17(2)	1.15(2)	1.21(2)	0.48(2)	0.06(1)	0.24(1)
C(2)	1.04(2)	1.31(2)	1.41(2)	0.43(2)	0.11(1)	0.09(1)
O	1.57(2)	1.49(2)	1.35(2)	0.60(1)	-0.15(1)	-0.21(1)

Tab. 6.15 Tris-(2-hydroxyethyl)-amin
Bindungsabstände und Bindungswinkel

N-C(1)	146.7(1) pm	C(1)-N-C(1)	110.8(1)°
C(1)-C(2)	152.1(1) pm	N-C(1)-C(2)	113.6(1)°
C(2)-O	142.9(1) pm	C(1)-C(2)-O	112.1(1)°
C(1)-H(11)	98(1) pm		
C(1)-H(12)	95(1) pm		
C(2)-H(21)	99(1) pm		
C(2)-H(22)	97(1) pm		
O-H(O)	84(1) pm	C(2)-O-H(O)	105(1)°

(O····O 270,1(1), O-H 84 (1), H···O 186(1) pm, Winkel O-H···O 172(1)°) zu einem Sechsring in Sesselform verbunden werden (Abb. 6.8; BRODALLA und MOOTZ 1981). Die dimeren Einheiten sind im Kristall nach dem Prinzip der kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet.

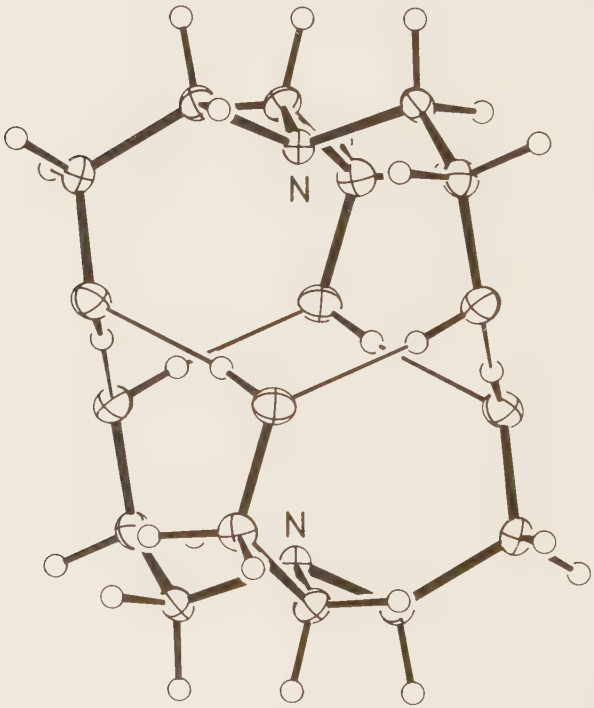


Abb. 6.8: Das käfigförmige Dimere von $N(CH_2CH_2OH)_3$ mit dem Ring aus sechs Wasserstoffbrücken.

6.4.4 VERGLEICHENDE DISKUSSION DER STRUKTUREN

Die Kristallstrukturen von Ethanolamin (Monoethanolamin, MEAM), Diethanolamin (DEAM) und Triethanolamin (TEAM) werden geprägt durch intermolekulare Wasserstoffbrücken im Zusammenhang mit der jeweiligen Geometrie der Moleküle. Die sich daraus ergebenden Besonderheiten der Kristallstrukturen werden nachfolgend vergleichend diskutiert. Dabei werden nur die starken Wasserstoffbrücken (Donor-Akzeptor-Abstand kleiner als 310 pm) berücksichtigt.

Die Wasserstoffbrückenbindungen führen zu den folgenden Bauzusammenhängen:

MEAM	N-H···O-Brücken	Ketten
DEAM	O-H···N-Brücken und O-H···O-Brücken	röhrenförmige Polymere (ringförmige Dimere verknüpft zu "Säulen" parallel zur a-Achse)
TEAM	O-H···O-Brücken	käfigförmige Dimere

Die Längen der Wasserstoffbrücken entsprechen etwa denen im Eis (276 pm). Die in den einzelnen Kristallstrukturen auftretenden Arten und die jeweilige Anzahl je Molekül (in Donor- und Akzeptorfunktion) werden nachfolgend gegenübergestellt (Länge in pm):

	MEAM		DEAM		TEAM	
D-H···A		Anzahl je Molek.		Anzahl je Molek.		Anzahl je Molek.
O-H···O	--	-	247.9(1)	2	270.1(1)	6
O-H···N	--	-	275.4(1)	2	--	-
N-H···O	277.7(2)	2	--	-	--	-

Monoethanolamin weist die längeren (schwächeren) Wasserstoffbrücken (und eine geringere Anzahl je Molekül) und die kürzeren C-N und C-O-Bindungsabstände auf:

	MEAM	DEAM	TEAM
C-N	144.7(3)	147.1(1) 146.7(1)	146.7(1)
C-C	151.4(4)	150.8(2) 150.9(2)	152.1(1)
C-O	139.6(3)	143.1(1) 141.6(1)	142.9(1)

Der Befund, daß die intermolekularen Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken bei Monoethanolamin etwas schwächer sind als bei Di- und Triethanolamin, findet seine Entsprechung in den Schmelzpunkten (MEAM 10°C, DEAM 28°C, TEAM 21°C) und korreliert - nun für den flüssigen Zustand - auch mit den Werten für die Viskositäten. Ethanolamin ist deutlich niedriger viskos als Di- und Triethanolamin:

Ethanolamin	(15°C)	0.031	Pa·s
Diethanolamin	(20°C)	0.867	Pa·s
Triethanolamin	(20°C)	0.921	Pa·s

Aus der Kristallstruktur des Triethanolamins kann gefolgert werden, daß am Schmelzpunkt das System gerichteter Wasserstoffbrücken hoher Symmetrie gelöst wird und (auch durch Änderung der Molekülgeometrie durch die mögliche Drehung um die Einfachbindungen) sich ein Raumnetz von neuen, weniger geordneten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden muß. Würden nur die käfigförmigen Dimere den Kristallverband verlassen, sollte man eine Schmelze sehr geringer Viskosität erwarten. Zudem weisen kristalline organische Verbindungen mit kleineren käfigförmigen Molekülen bereits wesentlich höhere Schmelzpunkte auf (z.B. Adamantan 268°C). Das tiefe Schmelzen wird also wahrscheinlich im wesentlichen durch den Entropieterm (Abbau von Wasserstoffbrückenbindungssystemen hoher Symmetrie zu ungeordneten Wasserstoffbrückenbindungen) determiniert.

Das käfigförmige Dimere im kristallinen Triethanolamin umschließt einen Hohlraum (N····N-Abstand 454,3 pm, Durchmesser des von den Sauerstoffatomen eingeschlossenen Kreises 491,1 pm), der nach Abzug der VAN DER WAALS-Radien der eingrenzenden Atome (PAULING, 1960: N = 150 pm, O = 140 pm) eine Ausdehnung von 155 x 210 x 210 pm aufweist. Sollte sich erweisen, daß Tris-(3-hydroxypropyl)-amin oder das entsprechende Butylamin eine ähnliche Molekülgeometrie mit dann größerem Hohlraum aufweist, könnte eine interessante Möglichkeit zur Speicherung kleiner Gastmoleküle (z.B. H_2) durch Einschluß in die käfigförmigen Dimere bestehen.

6.4.5 DIE STRUKTUR VON SALZEN DES TRIETHANOLAMINS

TRIETHANOLAMMONIUM-HYDROGENSULFID UND -CHLORID

Die Salze wurden jeweils durch Neutralisationsreaktion unter trockener Stickstoffatmosphäre dargestellt. Einkristalle des Hydrogensulfids wurden durch Kühlungskristallisation aus Triethanolamin als Lösungsmittel erhalten, die des Chlorids durch Umkristallisieren aus HCl-Lösungen. Die kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und den Ergebnissen der Verfeinerung der Strukturen sind in der Tabelle 6.16 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in den Tabellen 6.17 und 6.19 gelistet; die Tabelle 6.18 und 6.20 zeigen die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.16 Triethanolammoniumhydrogensulfid und -chlorid
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

	Hydrogensulfid	Chlorid
Kristallsystem	Trigonal	
Raumgruppe	R 3 c	
Meßtemperatur	RT	
Elementarzelle	a = 839.4(2) pm	a = 828.9(2) pm
	c = 2351.3(4) pm	c = 2294.6(3) pm
Dichte (ber.) ; Z	1.27 mg/mm^3 ; 6	1.35 mg/mm^3 ; 6
$2\theta_{max}$	50°	60°
Reflexe beob. / ges.	278 / 282	430 / 430
variierte Parameter	57	55
Bewichtung c	0.02	0.00
R-Werte R / R'	0.022 / 0.023	0.020 / 0.020
R_w / R'_w	0.029 / 0.029	0.025 / 0.025

Tab. 6.17 Triethanolammoniumhydrogensulfid
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
N	0	0	0.3070(1)	2.03(5)
C(1)	0.0360(3)	0.1862(2)	0.3260(1)	2.74(6)
C(2)	0.1695(3)	0.3343(3)	0.2868(1)	3.17(7)
O	0.0940(3)	0.2884(3)	0.2314(1)	4.66(6)
S	0	0	0	3.32(2)
H	0	0	0.269(3)	3.6(11)
H(11)	0.084(3)	0.207(4)	0.362(1)	2.6(5)
H(12)	-0.080(5)	0.186(4)	0.324(1)	3.2(5)
H(21)	0.178(6)	0.445(6)	0.299(2)	6.4(8)
H(22)	0.287(4)	0.343(4)	0.285(1)	3.3(5)
H(O)	0.153(5)	0.384(6)	0.215(2)	5.1(8)
H(S)	0	0	-0.041(5)	7.8(23)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	2.05(8)	B_{11}	2.0(1)	$0.5B_{11}$	0	0
C(1)	3.1(1)	2.3(1)	3.0(1)	1.5(1)	-0.1(1)	-0.3(1)
C(2)	3.3(1)	2.2(1)	3.5(1)	0.9(1)	-0.6(1)	0.1(1)
O	5.0(1)	3.4(1)	3.7(1)	0.7(1)	-1.2(1)	0.9(1)
S	2.95(3)	B_{11}	4.05(5)	$0.5B_{11}$	0	

Tab. 6.18 Triethanolammoniumhydrogensulfid
Bindungslängen und Bindungswinkel

N-C(1)	150.4(2) pm	C(1)-N-C(1)	111.6(2)°
C(1)-C(2)	150.2(3) pm	N-C(1)-C(2)	110.9(2)°
C(2)-O	141.5(3) pm	C(1)-C(2)-O	107.0(2)°
N-H	89(6) pm	C(1)-N-H	107(2)°
C(1)-H(11)	91(3) pm		
C(1)-H(12)	97(4) pm		
C(2)-H(21)	94(4) pm		
C(2)-H(22)	95(4) pm		
O-H(O)	80(4) pm	C(2)-O-H(O)	102(3)°
S-H(S)	96(12) pm		

Tab. 6.19 Triethanolammoniumchlorid
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
N	0	0	0.3174(1)	1.76(3)
C(1)	0.0388(2)	0.1894(1)	0.3373(1)	2.30(3)
C(2)	0.1805(2)	0.3405(2)	0.2982(1)	2.65(3)
O	0.1078(2)	0.3003(2)	0.2409(1)	3.65(3)
Cl	0	0	0	2.67(1)
H	0	0	0.280(2)	1.9(6)
H(11)	0.083(3)	0.198(3)	0.375(1)	3.1(5)
H(12)	-0.075(4)	0.187(3)	0.334(1)	3.5(4)
H(21)	0.199(3)	0.453(3)	0.310(1)	3.5(4)
H(22)	0.299(3)	0.345(3)	0.298(1)	2.8(3)
H(O)	0.159(5)	0.393(6)	0.223(2)	6.2(7)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	1.74(3)	B_{11}	1.80(6)	$0.5B_{11}$	0	0
C(1)	2.54(4)	1.90(3)	2.53(4)	1.16(3)	0.08(3)	-0.28(3)
C(2)	2.63(4)	1.86(4)	2.96(5)	0.74(3)	-0.35(3)	0.00(4)
O	3.66(4)	3.00(4)	2.92(4)	0.64(3)	-0.73(4)	0.67(3)
Cl	2.60(1)	B_{11}	2.81(2)	$0.5B_{11}$	0	0

Tab. 6.20 Triethanolammoniumchlorid
Bindungslängen und Bindungswinkel

N-C(1)	150.7(1) pm	C(1)-N-C(1)	111.2(1)°
C(1)-C(2)	151.2(2) pm	N-C(1)-C(2)	110.8(1)°
C(2)-O	141.5(2) pm	C(1)-C(2)-O	107.1(1)°
N-H	85(3) pm	C(1)-N-H	107(1)°
C(1)-H(11)	94(3) pm		
C(1)-H(12)	94(4) pm		
C(2)-H(21)	91(3) pm		
C(2)-H(22)	96(2) pm		
O-H(O)	79(4) pm	C(2)-O-H(O)	108(3)°

6.4.5.1 Beschreibung und Diskussion

Die Kristallstrukturen von Triethanolammoniumhydrogensulfid und -chlorid sind isotyp. Die Bindungsgeometrien sind im Rahmen der dreifachen Standardabweichungen identisch. Der Unterschied in der Art der Anionen (SH^- linear und ladungsasymmetrisch; Cl^- näherungsweise kugelsymmetrisch) kommt praktisch nur in der Länge der kristallographischen c-Achse zum Ausdruck, die beim Hydrogensulfid um 56,7 pm länger ist. Die weitere Strukturbeschreibung kann daher auf das Hydrogensulfid beschränkt (und auf das Chlorid entsprechend bezogen) werden. Bei Zahlenangaben sind die des Chlorids jeweils zum Vergleich aufgeführt.

Die Kristallstruktur (Abb. 6.9 und 6.10) wird durch Schichten gebildet, in denen jedes Triethanolammonium-Kation (Hydrogensulfid-Anion) über O-H···S-Wasserstoffbrücken zu drei Hydrogensulfid-Anionen (Triethanolammonium-Kationen) verbunden ist:

SH^-: O····S 317,1(2), O-H 80(4), H···S 237(4) pm, O-H···S 178(4)°
Cl^-: O····Cl 315,4(2), O-H 79(4), H···Cl 236(4) pm, O-H···Cl 175(4)°

Bei Abstraktion auf die Lagen der Stickstoff- und Schwefelatome zeigen die Schichten einen ähnlichen Aufbau wie die gewellten Schichten in der Kristallstruktur des grauen Arsens.

Das Triethanolammonium-Kation zeigt eine ähnliche Geometrie wie ein einzelnes Molekül in der Kristallstruktur von Triethanolamin (siehe Kap. 6.4.3). Die 2-Hydroxyethylgruppen umschließen hier das Wasserstoffatom des protonierten Stickstoffatoms. Dabei wird eine dreifach gegabelte intermolekulare Wasserstoffbrücken-Konfiguration $N\text{-}H(\cdots O)_3$ der Symmetrie $\bar{3}$ - C_3 ausgebildet:

SH^-: N····O 278,1(3), N-H 89(6), H···O 231(2) pm, N-H···O 112(2)°
Cl^-: N····O 280,3(2), N-H 85(3), N···O 236(1) pm, N-H···O 112(2)°

Der N-C-Bindungsabstand ist mit 150,4(2) pm (Chlorid: 150,7(1) pm) erwartungsgemäß länger als im Triethanolamin-Molekül (146,7(1) pm) und auch noch etwas größer als im Tetramethylammonium-Hydrogensulfid (149,2(1) pm; siehe Kap. 6.3.2).

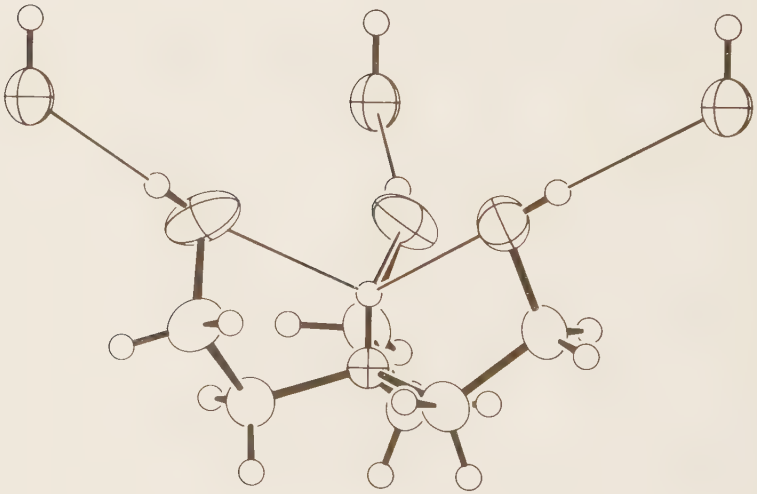


Abb. 6.9: Das Triethanolammonium-Kation mit den Wasserstoffbrücken zu drei Hydrogensulfid-Anionen mit der dreifach gegabelten intramolekularen Wasserstoffbrücke $N\text{-}H(\cdots O)_3$

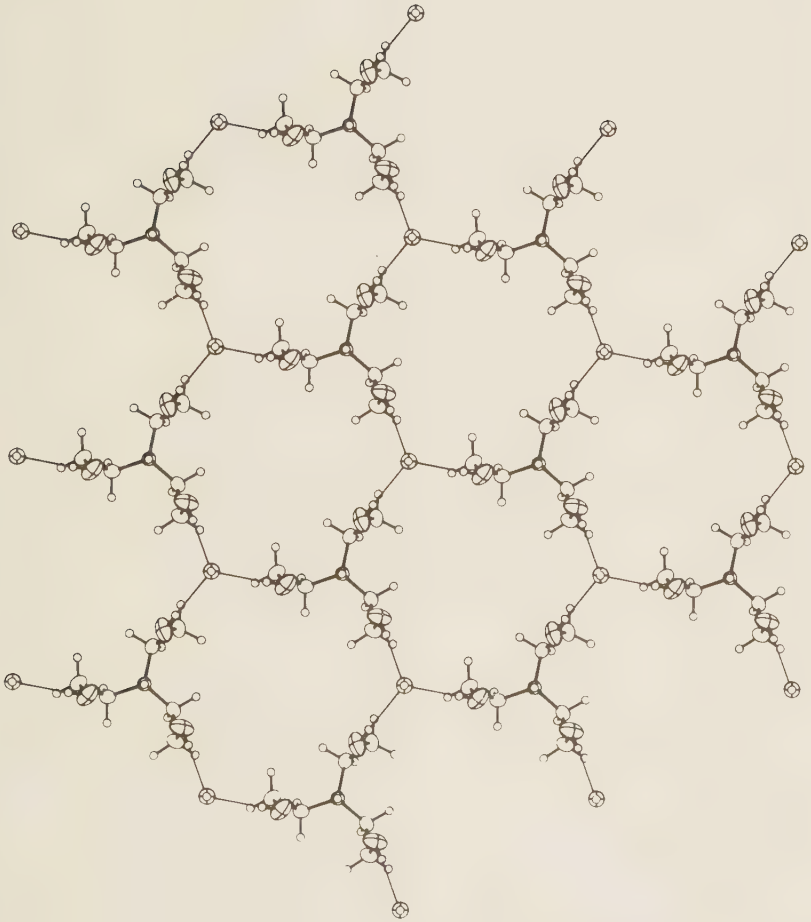


Abb. 6.10: Die Kristallstruktur von Triethanolammonium-hydrogensulfid: Blick auf eine gewellte Schicht parallel zur a-b-Ebene.

6.5 ORGANISCHE THIOVERBINDUNGEN

Als Beispiele organischer Thioverbindungen werden nachfolgend die Kristallstrukturen von Thiophenol (als ein Thiol) und Tetramethylthioharnstoff (als eine Thioketon) beschrieben. Die aufgefundenen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Thiophenolmolekülen werden mit solchen in Kristallstrukturen mit Phenolmolekülen verglichen.

6.5.1 DIE STRUKTUR VON THIOPHENOL

Die Einkristallzucht erfolgte mittels fokussierter Strahlung (BRODALLA und MOOTZ, 1981) direkt auf dem Diffraktometer. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.21 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 6.22 gelistet; Tabelle 6.23 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.21 Thiophenol
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn
Meßtemperatur	$-100^{o}C$
Elementarzelle	a = 1392.6(2) pm
	b = 1145.9(2) pm
	c = 728.6(2) pm
Dichte (ber.) ; Z	1.26 mg/mm^3 ; 8
$2\theta_{max}$	60^{o}
Reflexe beob. / ges.	1442/ 1627
variierte Parameter	92
Bewichtung c	0.02
R-Werte R / R'	0.035 / 0.040
R_w/ R'_w	0.053 / 0.054

Zur Bezeichnung der C-Atome in den nachfolgenden Tabellen wurde als Atom C(1) das zum S-Atom bindende gewählt, die weiteren in fortlaufender Abfolge C(2) bis C(6). Die zugehörigen H-Atome tragen die gleiche Kennziffer.

Tab. 6.22 Thiophenol
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
S	0.3957(1)	0.0979(1)	0.0983(1)	3.84(1)
O(1)	0.2719(1)	0.1203(1)	0.0557(1)	2.36(2)
C(2)	0.2202(1)	0.0378(1)	-0.0434(1)	2.57(2)
C(3)	0.1234(1)	0.0557(1)	-0.0776(2)	3.04(3)
C(4)	0.0773(1)	0.1536(1)	-0.0111(2)	3.26(3)
C(5)	0.1287(1)	0.2349(1)	0.0909(2)	3.71(3)
C(6)	0.2259(1)	0.2191(1)	0.1230(1)	3.78(3)
H(S1)	0.410(2)	0.047(3)	-0.004(7)	4.8(8)
H(S2)	0.407(2)	0.168(4)	0.237(7)	6.8(11)
H(2)	0.249(1)	-0.034(1)	-0.086(2)	3.4(3)
H(3)	0.085(1)	-0.003(2)	-0.147(3)	5.0(4)
H(4)	0.010(1)	0.165(1)	0.030(2)	4.6(3)
H(5)	0.095(1)	0.303(2)	0.127(3)	6.1(5)
H(6)	0.260(1)	0.271(1)	0.186(2)	4.4(3)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	2.51(2)	4.72(2)	4.29(2)	-0.37(1)	-0.28(1)	0.44(1)
C(1)	2.58(4)	2.42(4)	2.08(3)	-0.36(3)	-0.04(3)	0.22(3)
C(2)	3.26(4)	2.19(3)	2.26(3)	-0.28(3)	0.17(3)	-0.19(3)
C(3)	3.38(5)	3.40(5)	2.99(4)	-1.06(4)	-0.72(4)	0.41(4)
C(4)	2.78(5)	4.36(6)	4.21(6)	0.19(4)	0.15(4)	1.39(5)
C(5)	4.50(6)	2.82(5)	3.81(5)	1.03(4)	0.65(4)	0.31(4)
C(6)	4.38(6)	2.20(4)	2.53(4)	-0.33(3)	-0.17(4)	-0.30(3)

Tab. 6.23 Thiophenol
Bindungsabstände und Bindungswinkel

C(1)-S	177.1(1) pm	sämtliche Winkel
C-C	138.0(1) bis 139.1(2) pm	119.5(1) bis 120.7(1)°
	Mittelwert: 138.7 pm	Mittelwert: 120.0°
S-H(S1)	94(4) pm	C(1)-S-H(S1) 98(2)°
S-H(S2)	130(5) pm	C(1)-S-H(S2) 100(2)°
C-H	89(2) bis 100(2) pm	H(S1)-S-H(S2) 161(3)°
	Mittelwert: 96 pm	Mittel: C-C-H 120°

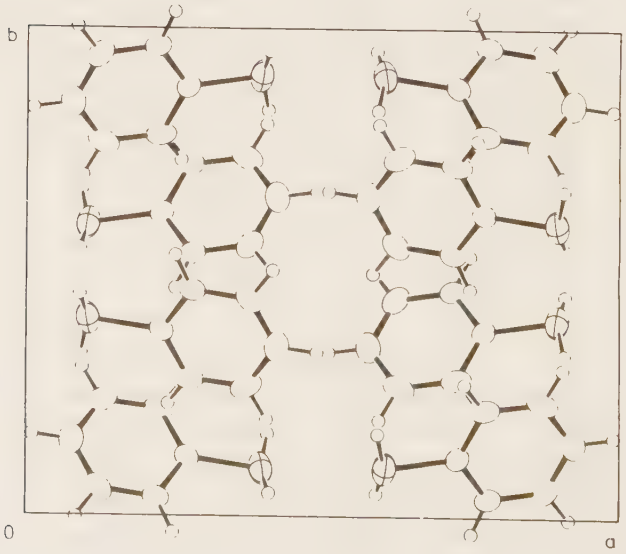


Abb. 6.11: Die Kristallstruktur von Thiophenol mit den alternativen Lagen des Wasserstoffatoms der Thiolgruppe; Projektion in die a-b-Ebene.

6.5.1.1 Beschreibung und Diskussion

In der Kristallstruktur (Abb. 6.11) sind die Thiophenol-Moleküle versetzt zueinander mit unterschiedlicher Molekülausrichtung angeordnet. Je zwei Thiophenol-Moleküle sind dabei mit den kürzesten intermolekularen S····S-Abständen von 365,0(1) pm (Winkel C-S····S 151,80(4)°) gegeneinanderstehend. Für das Wasserstoffatom der Thiolgruppe wurden zwei alternative Disorderpositionen (Besetzungsfaktor 0,5) gefunden. Diese stehen zur Richtung des kürzesten intermolekularen Kontaktes der Thiolgruppen nahezu orthogonal.

Die intermolekularen Abstände zwischen den Thiolgruppen sind im Hinblick auf die Geometrie möglicher S-H···S-Wasserstoffbrücken nachfolgend gelistet und in Abb. 6.12 dargestellt. In dieser Übersicht ist der winkelabhängige Grenzabstand zwischen Donor- und Akzeptoratom für reine VAN DER WAALS-Kontakte (siehe Kap. 5.3) zum Vergleich mit aufgeführt.

	S····S pm	S-H pm	H···S pm	S-H···S Grad	v.d.W. Abstand pm
a)	365.0(1)	130(5)	310(4)	104(2)	380
b)	394.0(1)	97(4)	325(3)	129(3)	389
c)	428.0(1)	97(4)	334(5)	162(3)	419

S-H···S-Wasserstoffbrücken treten somit in der Kristallstruktur von Thiophenol nicht auf. Die relativ kurzen S····S-Abstände sollten auf intermolekulare Wechselwirkungen anderer Art zurückzuführen sein: z.B. Elektronen-Donor-Akzeptor- bzw. Charge-Transfer-Wechselwirkungen.

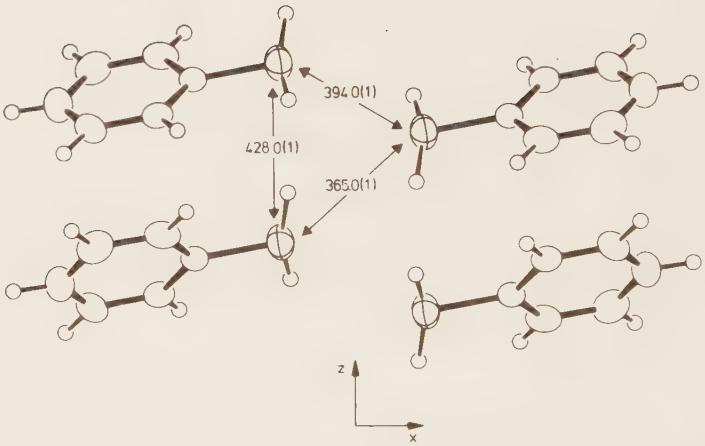


Abb. 6.12: Die drei kürzesten S····S-Abstände in der Kristallstruktur von Thiophenol.

6.5.1.2 Vergleiche zu Strukturen mit Phenolmolekülen

Die Kristallstruktur des Phenols (SCHERINGER et al., 1960; SCHERINGER, 1963; PANDRAUD, 1967) ist durch Wasserstoffbrückenbildung geprägt. Die Moleküle sind durch O-H···O-Wasserstoffbrücken (Donor-Akzeptor-Abstände 259 bis 270 pm) zu endlosen, schraubenförmigen (deformiert dreizähligen) Ketten verbunden. Die Phenylgruppen stehen dabei flügelartig nach außen. (Die Kristallstruktur konnte bisher nicht sehr genau analysiert werden. Es wurde in nur geringer Abweichung von der rhombischen Raumgruppe $P2_12_12$ die monokline Raumgruppe $P2_1$ gefunden).

Im Fall des Phenols kann von einer Aktivierung der Hydroxylgruppe zur Ausbildung von Waserstoffbrücken durch den

mesomeren Effekt der Phenylgruppe ausgegangen werden, was auch in den relativ kurzen Donor-Akzeptorabständen in solchen Wasserstoffbrücken zum Ausdruck kommt. Die gleiche Aktivierung sollte bei Thiophenolmolekülen wirksam sein, führt hier jedoch nicht zur Ausbildung von S-H···S-Wasserstoffbrückenbindungen.

Strukturprägend ist die Wasserstoffbrückenbindung auch im Phenolhydrat ($2C_6H_5OH \cdot H_2O$), wie aus einem (wenn auch mit einem R-Wert von 40 % nicht genauen) Strukturvorschlag hervorgeht (MEUTHEN und v.STACKELBERG, 1960). Desweiteren bildet Phenol (v.STACKELBERG et al., 1958 zit. Lit.) zu denen des Hydrochinons analoge Einschlußverbindungen, indem Käfige, die eine Vielzahl verschiedener Gastmoleküle einschließen können, durch Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Kristallstruktur der Einschlußverbindung mit Schwefelwasserstoff neu untersucht, die nachfolgend näher erläutert wird.

6.5.1.3 Die Struktur von $12C_6H_5OH \cdot 4H_2S$

Eine Oberprüfung der Kristallstruktur der Einschlußverbindung mit H_2S als Gastmolekül wurde vorgenommen, weil sämtliche bisher vorliegenden Kristallstrukturanalysen von Phenol und Phenolverbindungen (siehe Kap. 6.5.1.2) nicht sehr genau sind und die Absicherung der Information als Ergänzung zu den Untersuchungen der Phasenbezeichnungen im System Phenol-H_2S (siehe Kap. 4.2.3.2.3) bedeutsam ist.

Geeignete Einkristalle mit würfelförmigem Habitus konnten den Meßampullen für die DTA-Messungen (über 25 mol-% H_2S) entnommen und in Glaskapillaren eingeschlossen werden. Die rhomboedrischen Gitterkonstanten, Raumgruppe $R\bar{3}$, wurden diffraktometrisch zu a = 1201(2) pm, α = 86,3(1)°, bestimmt (Meßtemperatur -35°C).

Da das Diffraktometer nur kurze Zeit für diese Untersuchungen zur Verfügung stand, konnte im Bereich 2θ bis 50° kein vollständiges unabhängiges Kugelsegment des reziproken Gitters vermessen werden: insgesamt nur 1522, davon 803 beobachtete Reflexe. Aufgrund der damit nur relativ geringeren Übereinstimmung der zu variierenden Parameter (ca. 200) und des Fehlens bestimmter Reflexgruppen war das Ergebnis zwangsläufig nur schwer zur Konvergenz zu verfeinern. Hinweise auf Koordination von Wasserstoffatomen konnten zwar noch aus einer Differenz-Fourier-Synthese erhalten werden, eine Verfeinerung der zugehörigen Parameter war bereits nicht mehr möglich (R-Wert 9,7 %). Wegen der relativ geringen Qualität der Daten wird hier auf Angaben von Lageparametern und Bindungsabständen verzichtet. Der bereits vorliegende Strukturvorschlag zum Phenolgerüst (v.STACKELBERG et al., 1958) kann im wesentlichen bestätigt werden.

Die erhaltene Struktur der Einschlußverbindung ist in Abb. 6.13 dargestellt (die Wasserstoffatomlagen sind idealisiert).

Die Sauerstoffatome von je sechs Phenolmolekülen sind über (homodrome) Wasserstoffbrücken zu einem ebenen Sechsring (O····O 270 pm) verbunden. Die Phenylreste stehen von diesem Ring jeweils leicht versetzt alternierend nach oben und unten ab. Je zwei solcher Sechser-Verbände liegen parallel übereinander und schließen ein Gastmolekül ein (Koordinaten 0,0,0). Durch die Packung dieser Zwölfergruppen werden jeweils drei weitere Hohlräume gebildet, die mit Gastmolekülen besetzt sein können (rhomboedrische Koordinaten im Fall des H_2S: 0,5, 0,5, 0,5; x, x, x; $\bar{x}$, $\bar{x}$, $\bar{x}$; mit x = 0,256).

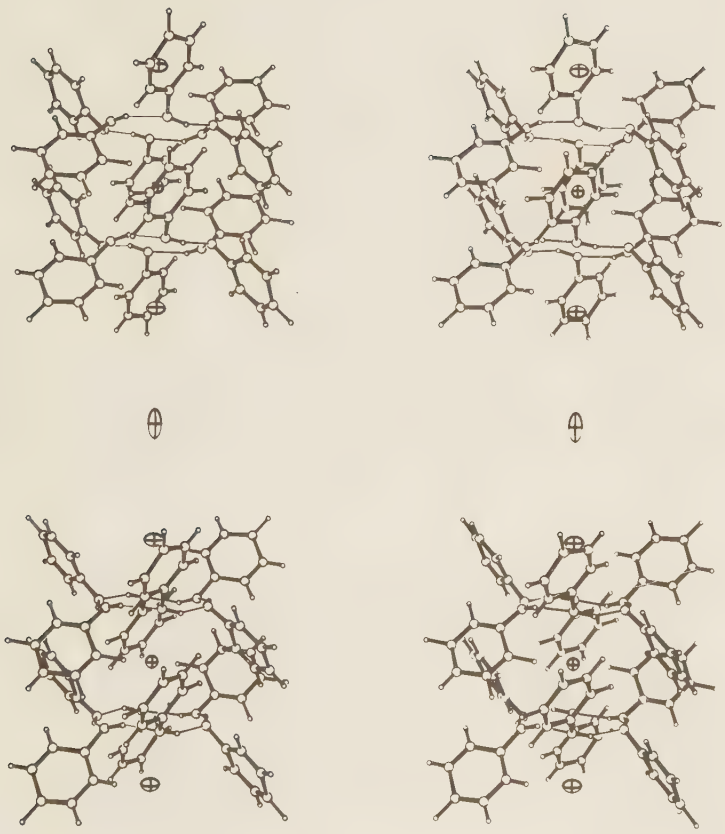


Abb. 6.13: Stereoskopische Darstellung der aus Phenolmolekülen gebildeten Käfigstruktur in einer Stapelfolge entlang der c-Achse mit den drei Arten des Einschlusses von H_2S-Molekülen (Ellipsoide).

6.5.2 DIE STRUKTUR VON TETRAMETHYLTHIOHARNSTOFF

Die Analyse dieser Kristallstruktur sollte zur Klärung der Frage beitragen, ob für das Schwefelatom der Thiocarbonylgruppe eine negative Partialladung durch mesomere Effekte angenommen werden kann, was nicht zuletzt auch im Rahmen der Untersuchungen der Phasenbeziehungen im System mit Schwefelwasserstoff bedeutsam ist.

Die Einkristallzucht erfolgte durch Kühlungskristallisation aus wässriger Lösung. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in der Tabelle 6.24 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 6.25 gelistet; Tabelle 6.26 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.24 Tetramethylthioharnstoff
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C 2/c
Meßtemperatur	RT
Elementarzelle	a = 554.6(1) pm
	b = 1209.1(2) pm
	c = 1111.5(2) pm
	β = 94.97(1)°
Dichte (ber.) ; Z	1.18 mg/mm^3 ; 4
$2\theta_{max}$	60°
Reflexe beob. / ges.	814 / 1078
variierte Parameter	62
Bewichtung c	0.02
R-Werte R / R'	0.053 / 0.069
R_w/ R'_w	0.069 / 0.072

Tab. 6.25 Tetramethylthioharnstoff
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
S	0.0	0.1039(1)	0.25	4.38(2)
C(1)	0.0	-0.0349(2)	0.25	3.07(5)
N	-0.1149(3)	-0.0942(1)	0.3307(2)	3.82(4)
C(H3.2)	-0.0170(6)	-0.1983(2)	0.3814(2)	4.69(6)
C(H3.3)	0.2981(5)	-0.0450(3)	0.3993(3)	5.08(7)
H(21)	0.007(5)	-0.198(3)	0.463(3)	5.6(6)
H(22)	-0.123(5)	-0.261(3)	0.351(3)	6.5(7)
H(23)	0.140(9)	-0.204(3)	0.351(4)	10.0(9)
H(31)	-0.362(5)	0.019(3)	0.351(4)	5.1(6)
H(32)	-0.246(7)	-0.038(3)	0.479(4)	7.5(9)
H(33)	-0.397(7)	-0.038(3)	0.479(4)	7.8(9)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S	6.72(5)	3.47(3)	4.36(4)	0.0	0.73(3)	0.0
C(1)	3.1(10)	3.8(10)	2.38(8)	0.13	0.26(7)	0.0
N	4.01(8)	4.28(8)	3.36(6)	-0.04(6)	1.39(6)	0.27(6)
C(H3.2)	6.1(13)	4.20(9)	3.81(9)	-0.38(9)	0.66(9)	0.68(7)
C(H3.3)	4.3(10)	7.2(15)	4.0(10)	0.4(11)	1.81(8)	-0.2(11)

Tab. 6.26 Tetramethylthioharnstoff
Bindungsabstände und Bindungswinkel

C(1)-S	1.678(3) pm	S-C(1)-N	121,1(1)°
C(1)-N	1.351(2) pm	N-C(1)-N	115.9(2)°
C(H3.2)-N	1.464(3) pm	C(1)-N-C(H3.2)	122.1(2)°
C(H3.3)-N	1.450(3) pm	C(1)-N-C(H3.3)	121.6(2)°
		C(H3.2)-N-C(H3.3)	113.8(2)°
C(H3)-H	0.91(4) pm		
	bis	N-C(H3)-H	98(2) bis 113(2)°
	1.00(3) pm	Mittelwert:	108°
Mittelwert: 0.94 pm			
		H-C(H3)-H	101(3) bis 117(3)°
		Mittelwert:	111°

Es handelt sich insoweit um eine Neubestimmung, als die Lagen der Schweratome bereits röntgenographisch (ZVONKOVA et al., 1960) bestimmt wurden. Dabei konnte allerdings keine große Genauigkeit erreicht werden (R-Wert ca. 22 %). Teile der Ergebnisse wurden auch bei Untersuchungen zur Konformation des Moleküls aufgrund der Messung des dielektrischen Moments (LUMBROSO und BERTIN, 1970) in Zweifel gezogen.

6.5.2.1 Strukturbeschreibung/Diskussion

Die Kristallstruktur von Tetramethylthioharnstoff (Abb. 6.14) stellt eine molekulare Packung dar (besondere intermolekulare Wechselwirkungen sind nicht feststellbar; die Summe der VAN DER WAALS-Radien ist nicht merklich unterschritten). Die Moleküle sind in Schichten alternierender Ausrichtung angeordnet. Die C=S-Bindung weist jeweils in Richtung der b-Achse.

Die N-CH_3-Bindungslängen entsprechen mit 146,4(3) pm bzw. 145,0(3) pm einer N-C-Einfachbindung (z.B. im Triethanolamin 146,7(1) pm, siehe Kap. 6.4.3). Demgegenüber ist die Länge der N-C-Bindung zur Thiocarbonylgruppe mit 135,1(2) pm deutlich verkürzt.

Der C=S-Bindungsabstand der Thiocarbonylgruppe ist mit 167,8(3) pm wesentlich länger als eine C=S-Doppelbindung (z.B. im CS_2-Molekül 152,9(3) pm, POWELL et al., 1982). Dieser Abstand liegt sogar näher an einer C-S-Einfachbindung (z.B. im Thiophenol 177,1(1) pm, siehe Kap. 6.5.1).

Zudem ist das Stockstoffatom nahezu planar von den Kohlenstoffatomen umgeben. Die Auslenkung aus der von den drei Kohlenstoffatomen gebildeten Ebene beträgt 14 pm (im Gegensatz zu dem Ergebnis von ZVONKOVA et al., 1960: 75 pm).

Die Summe dieser Befunde läßt darauf schließen, daß eine mesomere Grenzform mit einer negativen Partialladung am

Schwefelatom vorliegt. Die Basizität des Stickstoffatoms ist demzufolge stark erniedrigt.

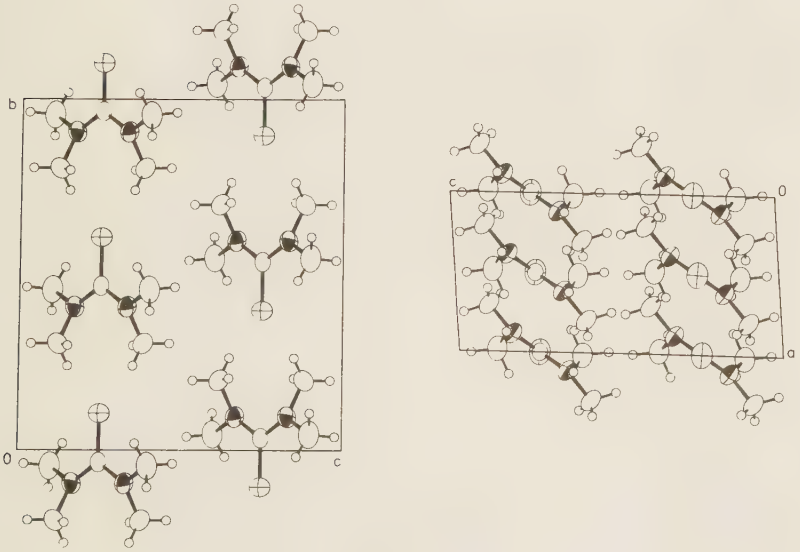


Abb. 6.14: Die Kristallstruktur von Tetramethylthioharnstoff mit Blick auf die C=S-Bindung parallel zur b-Achse (links) und senkrecht auf die a-b-Ebene (rechts).

6.6 THIOSÄUREN

Die Kristallstruktur der Metathioborsäure $(HBS_2)_3$, als eine intermediäre Phase im System B_2S_3-H_2S (Kap. 4.2.2.1), wurde im Hinblick auf Wasserstoffbrückenbindung neu bestimmt. Als komplexe Thiosäure $H[AlCl_3SH]$ erwies sich die Verbindungsphase mit dem Molverhältnis 1:1 im System $AlCl_3$-H_2S (Kap. 4.2.3.3), wie aus der anschließend hier vorgestellten Analyse der Kristallstruktur hervorgeht.

6.6.1 DIE STRUKTUR DER METATHIOBORSÄURE

Geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus unter Druck verflüssigtem Schwefelwasserstoff gewonnen. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben

Tab. 6.27 Metathioborsäure
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P\ 2_1/c$
Meßtemperatur	RT
Elementarzelle	a = 1393.9(9) pm
	b = 414.0(8) pm
	c = 1749(2) pm
	β = 114.71(9)°
Dichte (ber.) ; Z	1.65 mg/mm^3 ; 4
$2\theta_{max}$	50°
Reflexe beob. / ges.	1136/ 1602
variierte Parameter	106
Bewichtung c	0.02
R-Werte R / R'	0.044 / 0.070
R_w/ R'_w	0.046 / 0.050

zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.27 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 6.28 gelistet; Tabelle 6.29 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.28 Metathioborsäure
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
S(1)	0.2866(1)	0.3021(4)	0.2274(1)	3.95(4)
S(2)	0.3648(3)	0.3162(4)	0.4321(1)	4.16(4)
S(3)	0.1306(1)	0.5831(3)	0.3087(1)	4.00(4)
S(4)	0.2084(1)	0.5499(4)	0.4988(1)	5.06(5)
S(5)	0.0659(1)	0.5502(4)	0.1198(1)	4.84(4)
S(6)	0.5061(1)	0.0896(4)	0.3481(1)	4.70(4)
B(1)	0.2367(4)	0.477(1)	0.4087(3)	3.07(15)
B(2)	0.1660(4)	0.473(1)	0.2239(3)	3.11(15)
B(3)	0.3798(4)	0.247(1)	0.3354(3)	3.31(15)
H(S41)	0.294(9)	0.348(1)	0.554(7)	8.3(31)
H(S42)	0.109(8)	0.739(9)	0.470(6)	7.8(29)
H(S51)	0.012(8)	0.745(9)	0.139(6)	7.2(28)
H(S52)	0.109(9)	0.346(9)	0.097(7)	7.9(31)
H(S61)	0.487(9)	-0.026(9)	0.281(8)	10.3(38)
H(S62)	0.553(6)	0.096(9)	0.435(5)	4.0(19)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
S(1)	2.99(5)	6.28(7)	2.66(4)	0.50(5)	1.24(4)	-0.20(5)
S(2)	3.32(5)	6.35(8)	2.62(5)	0.91(6)	1.06(4)	0.32(5)
S(3)	3.08(5)	5.73(7)	3.24(5)	0.92(6)	1.36(4)	0.13(5)
S(4)	5.20(7)	7.34(9)	3.46(5)	0.23(7)	2.61(5)	-0.48(6)
S(5)	3.49(5)	7.49(9)	2.92(5)	0.48(6)	0.73(4)	0.79(6)
S(6)	3.35(5)	6.29(8)	4.55(6)	1.53(6)	1.73(5)	0.48(5)
B(1)	3.3(2)	3.8(3)	2.7(2)	-0.4(2)	1.3(2)	-0.2(2)
B(2)	2.8(2)	3.4(3)	2.9(2)	-0.3(2)	1.1(2)	0.3(2)
B(3)	2.7(2)	3.1(3)	3.2(2)	0.1(2)	1.1(2)	0.2(2)

Tab. 6.29 Metathioborsäure
Bindungsabstände und Bindungswinkel

a) Bindungslängen: B- und S-Atome

	endozyklisch	exozyklisch
B(1)-S(2)	178.9(6) pm	
B(1)-S(3)	180.8(5) pm	
B(1)-S(4)		179.9(5) pm
B(2)-S(1)	180.0(5) pm	
B(2)-S(3)	180.3(5) pm	
B(2)-S(5)		179.8(5) pm
B(3)-S(1)	180.2(5) pm	
B(3)-S(2)	179.2(5) pm	
B(3)-S(6)		180.1(6) pm
Mittelwert:	179.9(5) pm	179.9(5) pm

b) Bindungswinkel: B- und S-Atome

	endozyklisch	exozyklisch
S(4)-B(1)-S(3)		114.5(3)°
S(4)-B(1)-S(2)		115.6(3)°
S(3)-B(1)-S(2)	129.8(3)°	
S(3)-B(2)-S(5)		114.9(3)°
S(5)-B(2)-S(1)		114.9(3)°
S(3)-B(2)-S(1)	130.0(3)°	
S(2)-B(3)-S(6)		115.6(3)°
S(6)-B(3)-S(1)		114.4(5)°
S(2)-B(3)-S(1)	129.9(3)°	
Mittelwert:	129.9(3)°	115.0(3)°
B(2)-S(1)-B(3)	109.7(2)°	
B(1)-S(2)-B(3)	110.4(3)°	
B(1)-S(3)-B(2)	109.7(2)°	

c) Bindungslängen und Bindungswinkel der Wasserstoffatome:

S-H	117 bis 147 pm	B-S-H	85 bis 108°
Mittelwerte:	132(12) pm		97(5)°

6.6.1.1 Beschreibung und Diskussion

Die ermittelten Bindungsverhältnisse (Tabelle 6.29) im Bor-Schwefel-Gerüst des Moleküls - $(BS)_3$-Sechsring mit Thiolsubstituenten - stimmen im wesentlichen mit den bekannten Werten (SCHWARZ et al., 1973) überein. Einzelne Atomkoordinaten und damit die resultierenden Bindungsabstände und Bindungswinkel zeigen Diskrepanzen, die außerhalb der dreifachen Standardabweichung liegen (maximale Differenz 2,4 pm und 1,4°).

Auffälligstes Ergebnis dieser Kristallstrukturanalyse ist, daß alle, endo- wie exozyklischen, Bor-Schwefel-Bindungslängen des Moleküls innerhalb der zweifachen Standardabweichungen identisch sind (Mittelwert jeweils 179,9(5) pm). Somit sind die zu erwartenden π-Bindungsanteile nicht nur auf den Ring beschränkt, sondern über das gesamte Molekül delokalisiert anzunehmen. Dabei liegen die S(Ring)····S(H)-Abstände mit 303,0(2) pm bis 304,2(2) pm zudem in einem Bereich der "through space"-Wechselwirkungen (STEUDEL, 1975) ermöglicht. Die Planarität des Moleküls (maximale Auslenkung aus der berechneten mittleren Molekülebene 7 pm für S und 0.8 pm für B) ist ein weiterer Hinweis auf die Orbitalüberlappung.

Es ist bemerkenswert, daß die mögliche hohe Eigensymmetrie des Schweratomgerüstes ($\bar{6}m2$-D_{3h}) nicht voll erfüllt ist und insbesondere nicht in der molekularen Packung zum Ausdruck kommt. Die intermolekulare Wechselwirkung muß demnach zu einer Störung des möglichen hochsymmetrischen Resonanzsystems führen. Die Moleküle sind in der monoklinen Elementarzelle etwa parallel zur c-Achse ausgerichtet (Abweichung 2,5°), gegen die a-c- und b-c-Ebene sind sie geneigt (21,8° bzw. 69,3°).

Bereits die Einbeziehung der ermittelten Wasserstoffatomlagen führt zu einem (vollständigen) Symmetrieabstieg. Die Disorderlagen der Wasserstoffatome, gegenüberliegend an jeder Thiolgruppe, befinden sich jeweils oberhalb und unterhalb (-10 bis +50 pm) der von den Schweratomen gebildeten Molekülebene (Winkel der S-$H_{1/2}$-Bindungen gegen die Molekülebene 5(4)° bis 26(7)°). Dabei sind die Thiolgruppen jedoch nicht gleichsinnig ausgerichtet. Die Auslenkung und Abweichung von der Molekülebene erfolgt jeweils in Richtung eines intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungssystems.

Tab. 6.30 Metathioborsäure
Geometrie der Wasserstoffbrücken

D-H···A	d(D····A)	d(D-H)	d(H···A)	∢(D-H···A)
	pm	pm	pm	Grad
a) intermolekular:				
S(4)-H(42)···S(5)	407.3(2)	147(12)	262(11)	164(6)
S(5)-H(51)···S(3)	409.8(2)	124(12)	287(12)	168(7)
S(6)-H(61)···S(6)	394.7(2)	117(13)	280(13)	163(9)
S(6)-H(62)···S(2)	388.8(2)	138(8)	272(8)	139(5)
b) intramolekular:				
S(4)-H(41)···S(2)	303.7(2)	144(12)	271(12)	88(5)
S(4)-H(42)···S(3)	303.5(1)	147(12)	303(10)	75(4)
S(5)-H(51)···S(3)	303.6(1)	124(12)	279(12)	85(5)
S(5)-H(52)···S(1)	303.4(1)	119(13)	256(11)	101(7)
S(6)-H(61)···S(1)	302.9(1)	117(13)	289(15)	84(7)
S(6)-H(62)···S(2)	304.1(1)	138(8)	275(9)	88(4)

Die Tabelle 6.30 zeigt die Abstände und Winkel der als Wasserstoffbrücken ansehbaren S-H···S-Konfigurationen. Wasserstoffatomlagen sind zwar naturgemäß röntgenographisch nicht besonders genau bestimmbar, doch liefern die frei verfeinerten Disorderpositionen hinreichend signifikante Inforamtionen über die Art (Stärke und Richtung) der vorliegenden Wechselwirkungen. Eine Fehlordnung wurde bereits bei der früheren Strukturbestimmung (SCHWARZ et al., 1973) vermutet. Die Kristallstruktur mit den wichtigsten intermolekularen S-H···S-Brücken ist in Abb. 6.15 und 6.16 dargestellt.

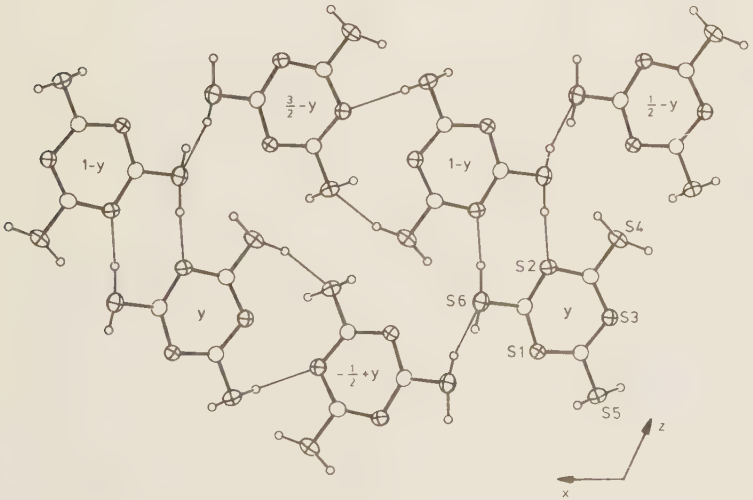


Abb. 6.15: Die Kristallstruktur der Metathioborsäure mit den alternativen Lagen des Wasserstoffatoms der Thiolgruppen und Beispielen für die Verknüpfung durch die schwachen intermolekularen Wasserstoffbrücken; Projektion auf die a-c-Ebene.

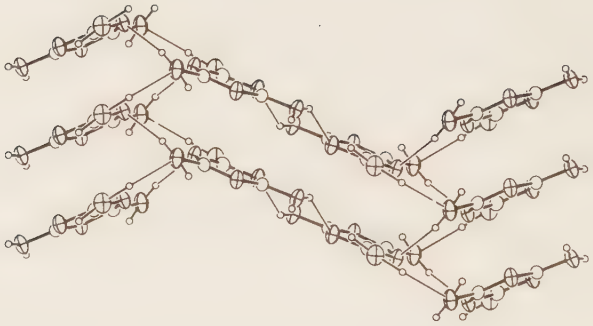


Abb. 6.16: Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Bauzu-zusammenhang in der Kristallstruktur der Meta-thioborsäure mit Blick entlang der c-Achse.

Für die intramolekularen S-H···S-Wasserstoffbrücken werden hier zwar sehr kurze Donor-Akzeptorabstände mit S(H)···S(Ring) von 303,0 pm bis 304,2 pm erzwungen, die H···S-Abstände sind aber nur in wenigen Fällen wesentlich kleiner als die Summe der VAN DER WAALS-Radien (siehe Kap. 5.2). Durch die Molekülgeometrie sind die annähernd rechten Winkel für die Wirkungsrichtung an jedem H-Atom vorgegeben. Die Disorderpositionen, die keine oder nur sehr schwache intermolekulare Wasserstoffbrücken ausbilden, weisen die kürzesten Abstände zum Akzeptorschwefel (256 pm bzw. 271 pm) auf. In der bisher einzigen bekannten Kristallstruktur mit einer intramolekularen S-H···S-Wasserstoffbrücke, Thiotropolon (KREBS, 1983; zit. Lit.), liegt mit einem H···S-Abstand von 208 pm eine ungleich günstigere Geometrie vor.

Die intermolekularen S-H···S-Brücken - jede für sich betrachtet - ergeben jeweils nur relativ schwache Wechselwirkungen, wie die Donor-Akzeptorabstände (Tabelle 6.30) ausweisen. Über je acht dieser Wasserstoffbrücken (je vier Donor-Akzeptorfunktionen) sind die Moleküle zu einem komplexen dreidimensionalen Bauzusammenhang verknüpft (Abb. 6.16). Jede der drei Thiolgruppen bildet dabei eine relativ gestreckte H-Brücke aus: eine (von S5) zu einem Ringschwefelatom (S3) und zwei (von S4 und S6) zu Thiolgruppen (S5, S6). Der Thiolschwefel S6 zeigt einen zweiten, stärker von der Linearität abweichenden Kontakt zu einem anderen Ringschwefelatom (S2). Die weiteren intermolekularen Abstände liegen oberhalb der Grenze der Summe der VAN DER WAALS-Radien (siehe Kap. 5.2); die zwei kürzesten Abstände überhaupt (S4····S5, S6····S1) mit 382,7(2) pm bzw. 383,1(2) pm sind keine Wasserstoffbrücken.

Die Akzeptoreigenschaften der Schwefelatome für Wasserstoffbrücken werden durch die genannte Delokalisierung der π-Elektronen über den B-S-Ring soweit erniedrigt sein, daß sich die einzelnen S-H···S-Brücken nicht stärker ausbilden können. Die besonderen Bindungseigenschaften solcher zwischenmolekularer Kräfte wirken dennoch prägend auf die beobachtete relativ niedrigsymmetrische Kristallstruktur, und dieser Effekt ist nicht auf die Wasserstoffbrückenbindung beschränkt, wie ein Vergleich mit dem isostrukturellen Tribromborsulfol $(BrBS)_3$ (SCHWARZ et al., 1974) zeigt: die intermolekularen Brom-Schwefel- und Brom-Brom-Abstände liegen in der gleichen Größenordnung wie die Abstände zwischen Thiolgruppen und Schwefelatomen in der Metathioborsäure. Im $(BrBS)_3$ können die zwischenmolekularen Kräfte statt einer Wasserstoffbrückenbindung nur auf Charge-Transfer-Effekten beruhen. Dies ist ein weiteres Beispiel für die Konkurrenz und Verwandschaft dieser Arten einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung (siehe auch Kap. 5.6).

6.6.2 DIE STRUKTUR VON $H[AlCl_3SH]$

Einkristalle dieser im geschlossenen System bei 71°C inkongruent schmelzenden Verbindung wurden durch Zonenschmelzen mittels fokussierter Strahlung (siehe Kap. 2.2 und 3.4) erhalten. Dabei war $AlCl_3$ in Glaskapillaren vorgelegt und H_2S an einer Vakuumlinie aufkondensiert worden (in größeren Ampullen gezüchtete Einkristalle waren nur unter H_2S-Druck stabil und konnten selbst unter Schutzgasatmosphäre nicht in Glaskapillaren umgesetzt werden).

Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.31 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 6.32 gelistet; Tabelle 6.33 zeigt die wichtigsten intermolekularen Abstände und Winkel.

Tab. 6.31 $H[AlCl_3SH]$
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pmn2_1$
Meßtemperatur	-105^oC
Elementarzelle	a = 733.8(2) pm
	b = 539.9(2) pm
	c = 765.5(2) pm
Dichte (ber.) ; Z	1.83 mg/mm^3 ; 2
$2\theta_{max}$	65^o
Reflexe beob. / ges.	607 / 607
variierte Parameter	35
R-Werte R / R'	0.013 / 0.013
R_w / R'_w	0.018 / 0.018

Tab. 6.32 $H[AlCl_3SH]$
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
Al	0.5	0.2808(1)	0.0	1.48(1)
Cl(1)	0.2569(1)	0.4846(1)	0.0260(1)	2.10(1)
Cl(2)	0.5	0.0307(1)	-0.2122(1)	1.96(1)
S	0.5	0.0347(1)	0.2590(1)	2.01(1)
H	0.722(9)	0.088(18)	0.300(14)	17.5(38)
H(S)	0.624(6)	-0.105(6)	0.212(5)	4.0(9)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Al	1.54(1)	1.44(1)	1.47(1)	0.0	0.0	-0.02(1)
Cl(1)	1.90(1)	2.15(1)	2.26(1)	0.52(1)	0.09(1)	-0.02(1)
Cl(2)	2.06(2)	1.94(1)	1.87(2)	0.0	0.0	-0.48(1)
S	21.8(2)	2.05(2)	1.81(2)	0.0	0.0	0.41(1)

Tab. 6.33 $H[AlCl_3SH]$
Bindungsabstände und Bindungswinkel

Al-Cl(1)	210.5(1) pm	Cl(1)-Al-Cl(1)	115.84(2)°
Al-Cl(2)	211.2(1) pm	Cl(1)-Al-Cl(1)	114.01(2)°
Al-S	238.7(1) pm	Cl(1)-Al-S	102.26(2)°
		Cl(2)-Al-S	106.45(2)°
Cl(2)-H	179(7) pm	Al-Cl(2)-H	100(3)°
S-H(S)	124(4) pm	Al-S-H(S)	95(2)°

6.6.2.1 Beschreibung und Diskussion

Als Ergebnis dieser Strukturanalyse ist die Verbindung mit der Formel

$$H[AlCl_3SH]$$

zu beschreiben.

Das Aluminiumatom ist tetraedrisch von drei Cl-Atomen und einer SH-Gruppe koordiniert (Abb. 6.17). Das Aluminiumatom, ein Chloratom (Cl2) und die SH-Gruppe liegen auf der Spiegelebene der Raumgruppe.

Für das Wasserstoffatom der SH-Gruppe resultieren zwei gleichwahrscheinliche (Besetzungsfaktor 0,5), aber sich gegenseitig ausschließende Disorderlagen. Jede SH-Gruppe ist Donor zweifach gegabelter Wasserstoffbrücken S-H(···Cl)$_2$,

S-H 124(4), S····Cl1 389,90(7), H···Cl1 277(4)pm, S-H···Cl1 150(3)°
S····Cl2 369,25(1), H···Cl2 285(4)pm, S-H···Cl1 124(2)°

mit statistisch wechselnden Polaritäten.

Das ursprünglich vom eingebrachten H_2S stammende zweite Wasserstoffatom wirkt zwischen den [$AlCl_3SH$] -Tetraedern zusätzlich verknüpfend. Es ist in einer weitgehend zentrierten Wasserstoffbrücke zwischen einem Chloratom (Cl2) und der SH-Gruppe angeordnet und liegt dabei etwas näher an dem Chloratom, so daß der SH-Gruppe mehr die Akzeptorfunktion zukommt. Eine weitere Brückenbindungsfunktion wird zum Chloratom (Cl1) eines anderen [$AlCl_3SH$] -Tetraeders ausgeübt, wodurch das Wasserstoffatom aus der Cl(2)····S-Bindungsrichtung ausgelenkt wird und insgesamt auch mit ihm eine zweifach gegabelte Wasserstoffbrücke gebildet wird:

Cl2-H 179(7), Cl2····S 369,25(1),H···S 219(7)pm,Cl2-H···S 136(5)°
Cl2····Cl1 379,71(7),H···Cl1 267(9)pm,Cl2-H···Cl1 115(4)°

Die Disorderlagen der Wasserstoffatome ergeben insgesamt ein komplexes System von Wasserstoffbrücken (Abb. 6.17). Das Schwefelatom und ein Chloratom (Cl2) üben jeweils Donor- und Akzeptorfunktion aus, während das andere Chloratom (Cl1) jeweils nur als Akzeptor für die gegabelten Wasserstoffbrücken fungiert.

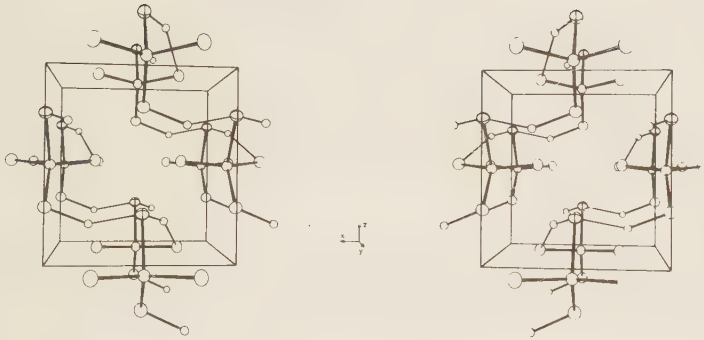


Abb. 6.17: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $H[AlCl_3SH]$. Jedes Teilbild enthält nur eine Art möglicher Disorderpositionen für die Wasserstoffatome. Bei Betrachtung durch eine Stereobrille werden durch Superposition alle möglichen Disorderlagen der Wasserstoffatome sichtbar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur eine (und zwar die kürzeste) Gabelung der Wasserstoffbrücken eingezeichnet.

Aus der vorliegenden Analyse der Kristallstruktur können Rückschlüsse auf die Säureeigenschaften der Verbindung gezogen werden. Wie gezeigt wurde, enthält jede Formeleinheit zwei Wasserstoffatome mit sehr unterschiedlichen Bindungseigenschaften: Ein Wasserstoffatom ist Bestandteil der kovalent gebundenen SH-Gruppe, das andere ist weitgehend isoliert von der tetraedrischen $[AlCl_3SH]^-$-Konfiguration. Daher ist anzunehmen, daß hier eine potentiell sehr starke Säure vorliegt. (Die Bildung von Salzen des Typs $Me(I)^+[AlCl_3SH]^-$ sollte in Systemen von $AlCl_3$ mit entsprechenden Hydrogensulfiden möglich sein.)

In einer früheren Untersuchung der Verbindung $AlBr_3 \cdot H_2S$ (WEISS et al., 1956) wurden bereits Vermutungen zu den Säureeigenschaften hergeleitet und durch Elektrolyseexperimente, Leitfähigkeitsmessungen und Veresterungsreaktionen überprüft. Die Kristallstruktur konnte aus Röntgenpulverdiagrammen nur ungenau aufgeklärt werden und es gelang nicht, die Wasserstoffatome zu lokalisieren (trigonal, Raumgruppe $P\bar{3}m1$, a = 780(90) pm, c = 660(10) pm).

Weitere Untersuchungen zu dieser Klasse von "kristallinen" Säuren der allgemeinen Formel $H[AlX_4]$ erscheinen lohnend und sind erforderlich, um noch offene Fragen zu klären.

6.6.2.2 Untersuchungen zur Verbindung $AlCl_3 \cdot 3H_2S$

Die Untersuchung der Phasenbeziehungen im System $AlCl_3$-H_2S zeigte eine zweite intermediäre Verbindungsphase mit dem Molverhältnis 1:3 (Kap. 4.2.3.3), die bei -73°C inkongruent schmilzt. Einkristalle dieser Verbindung konnten direkt auf dem Diffraktometer gezüchtet werden und insgesamt drei wurden im Bereich $2\theta_{max}$ bis 60° bei -110°C bis -125°C vermessen.

Das Kristallsystem erwies sich als orthorhombisch, die Gitterkonstanten wurden zu a = 762(6) pm, b = 1933(1) pm, c = 1339(1) pm ermittelt. Die Raumgruppe war nicht eindeutig festzulegen, als wahrscheinlich konnte Pma2 angenommen werden.

Es gelang bisher nicht, die Kristallstruktur aufzuklären. (Die Schweratomanlagen konnten lediglich bis zu einem R-Wert von ca. 0,25 verfeinert werden.) Die ersten Ergebnisse deuten auf eine sehr starke Fehlordnung der Cl- und S-Atomlagen hin. Dabei ergaben sich deutliche Hinweise auf eine oktaedrische Koordination der Aluminiumatome mit sehr vielen unterschiedlichen Ausrichtungen dieser Oktaeder,

die durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind. Die Verbindungsphase könnte danach als komplexe Säure mit der Formel $H_3[AlCl_3(SH)_3]$ beschrieben werden.

6.7 CO_2-ISOSTERE VERBINDUNGEN

Ausgehend von Fragestellungen zu dem bei der Untersuchung der Phasenbeziehungen in Systemen mit Schwefelwasserstoff (Kap. 4) eingesetzten CS_2 und im Anschluß an Untersuchungen zu CO_2-isosteren Verbindungen bzw. kleinen linearen Molekülen (WUSSOW, 1980) wurden die Kristallstrukturen von CSSe, CSe_2 und Allen bestimmt. Als Ergebnis dieser Untersuchungen und dem Vergleich mit anderen Kristallstrukturen waren nicht zuletzt auch Rückschlüsse auf die dabei vorliegenden intermolekularen Wechselwirkungen möglich. Insbesondere der VAN DER WAALS-Radius des Schwefelatoms konnte aufgrund dieser Aspekte diskutiert werden, und als Resultat wird ein neuer Wert von 195 pm vorgeschlagen.
Im engeren Sinn CO_2-isoster sind Verbindungen des Typs X=C=Y mit z.B. X, Y = O, S, Se, CH_2. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind in der Tabelle 6.34 mit den jetzt bekannten kristallographischen Daten gelistet. Von CO_2 (SIMON und PETERS, 1980) und CS_2 (BAENZINGER und DUAX, 1968) lagen Einkristalluntersuchungen sowie bei CS_2 (POWELL und DOLLING, 1982) auch Neutronen-Pulverdaten vor; die Kristallstruktur von COS ist durch Röntgenpulvermethoden (VEGARD, 1931; isotyp mit CH_3NC: WUSSOW, 1980) bestimmt.

Von COSe konnten bisher keine Einkristalle ausreichender Qualität erhalten werden. Die in Glaskapillaren einkondensierten Proben wiesen sämtlich nach kurzer Zeit deutliche Mengen roten Selens auf, entstanden aus dem Zerfall von COSe in CO und Se. Aus Röntgenpulveraufnahmen waren deutliche Hinweise auf eine zum COS isotype Kristallstruktur zu entnehmen. Zur Zucht von Einkristallen des monomeren Ketens stand keine Tieftemperatureinrichtung zur Verfügung, mit der die notwendige Temperatur von weniger als -151°C längere Zeit hätte gehalten werden können.

Tab. 6.34 Kristallographische Daten von CO_2-isosteren Verbindungen

Formel	Smp.	Kristall-system	Raum-gruppe	a	b	c		Lit.
CO_2	-56°C	kubisch	Pa3	562.4(2)				*1
COS	-138°C	trigonal	R3 ; R3m	618.5				*2,*3
COSe	-124°C							
CS_2	-111°C	orthorh.	Cmca	634.1(1)	552.4(1)	899.7(1)	(-130°C)	*4
				641.4(1)	557.9(1)	889.3(1)	(-123°C)	*5
CSSe	-85°C	orthorh.	Cmca	654.7(1)	573.6(2)	886.1(3)	(-132°C)	*6
CSe_2	-45°C	orthorh.	Cmca	674.5(2)	594.3(2)	886.1(4)	(- 75°C)	*6
$OCCH_2$	-151°C							
CH_2CCH_2	-136°C	trigonal	$R\bar{3}$	1721.5(2)		624.6(2)		*6

Literatur: *1: SIMON und PETERS (1980)
*2: VEGARD (1931); *3: isotyp mit CH_3NC: WUSSOW (1980)
*4: BAENZIGER und DUAX (1968)
*5: POWELL und DOLLING (1982)
*6: diese Arbeit

6.7.1 VERGLEICHENDE BETRACHTUNGEN

Ein erster Vergleich der bisher vorliegenden Kenntnisse über die Kristallstrukturen CO_2-isosterer Verbindungen läßt erkennen, daß sehr unterschiedliche Molekülparameter für die Anordnung der Moleküle in diesen Kristallen bestimmend sind.

Beim CO_2 selbst überwiegt wohl der Einfluß des Quadrupolmoments (Q = -4,3) als Folge der relativ hohen Elektronegativität des Sauerstoffs. Die Kristallstruktur wird durch eine kubisch dichte Kugelpackung der Moleküle (bezogen auf C-Atome als Molekülzentren) gebildet, wobei jedes Sauerstoffatom in eine tetraedrische Lücke weist und zu drei weiteren C-Atomen die kürzesten intermolekularen Abstände ausbildet.
Bei COS (und COSe) sollte die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (D = ca. 0,7) Ursache einer parallelen Ausrichtung versetzt angeordneter Moleküle in "Ketten" sein (auch bei Keten, CH_2CO, sind ähnliche Verhältnisse zu erwarten). Bei CS_2, CSSe und CSe_2, die wegen der geringen Elektronegativitätsdifferenz (C: 2,5; S: 2,5; Se: 2,4) ein nur sehr schwaches Quadrupolmoment besitzen (selbst das Vorzeichen ist in der Literatur umstritten), sollte die aufgrund der zunehmenden "Polarisierbarkeit" ermöglichte gerichtete Wechselwirkung zwischen den Molekülenden (z.B. Charge-Transfer-Typ) überwiegen.
Beim Allen ist wohl überwiegend der sterische Einfluß der Molekülgeometrie prägend für die Kristallstruktur.

Weitergehende Aussagen und Vergleiche werden erst nach Auswertung kristallographischer Daten weiterer linearer Moleküle möglich. Genauere Kenntnisse über den Einfluß der intermolekularen Wechselwirkungen könnten dann Strukturvorhersagen - auch komplexerer Modelle - ermöglichen.

6.7.2 DIE STRUKTUR VON ALLEN

Die Präparation von Allen erfolgte nach CRIPPS und KIEFER (1962) aus 2,3-Dichlorpropan und Zink. An einer Vakuumlinie wurde das Reaktionsprodukt mehrfach destilliert und in Glaskapillaren einkondensiert. Die Einkristallzucht erfolgte mittels fokussierter Strahlung (BRODALLA und MOOTZ, 1981; siehe Kap. 2.2 und 3.4) direkt auf dem Diffraktometer. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.35 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 6.36 gelistet; Tabelle 6.37 zeigt die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel.

Tab. 6.35 Allen
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
Meßtemperatur	$-143^{o}C$
Elementarzelle	a = 1721.5(2) pm
	c = 624.6(2) pm
Dichte (ber.) ; Z	0.87 mg/mm^3 ; 21
$2\theta_{max}$	50^{o}
Reflexe beob. / ges.	443 / 630
variierte Parameter	57
Bewichtung c	0.01
R-Werte R / R'	0.039 / 0.057
R_w / R'_w	0.042 / 0.043

Bei der entsprechenden rhomboedrischen Aufstellung beträgt die Achslänge 1015,5(2) pm und der Rhomboederwinkel 115,91(2)°. die folgenden Angaben beziehen sich jeweils auf die hexagonale Aufstellung.

Tab. 6.36 Allen
Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	B
C(s)	0	0	0	2.55(8)
C(s1)	0	0	0.2077(4)	3.20(6)
C(a)	0.4725(1)	0.0980(1)	-0.0027(2)	2.66(5)
C(a1)	0.4699(1)	0.1001(1)	0.2046(2)	3.31(6)
C(a2)	0.4743(1)	0.0962(1)	-0.2095(2)	3.31(5)
H(s11)	0.053(4)	0.015(7)	0.286(8)	4.2(11)
H(s12)	0.046(5)	0.056(3)	0.299(8)	4.4(11)
H(a11)	0.419(1)	0.054(1)	0.284(3)	5.2(4)
H(a12)	0.517(1)	0.147(1)	0.288(2)	4.8(4)
H(a21)	0.450(1)	0.126(1)	-0.303(3)	5.1(4)
H(a22)	0.498(1)	0.064(1)	-0.285(2)	5.3(4)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
C(s)	2.28(11)	2.28	3.1(2)	0	0	2.55(8)
C(s1)	3.42(10)	3.42	2.8(1)	0	0	3.20(6)
C(a)	2.05(6)	2.32(7)	3.60(7)	1.08(5)	0.04(6)	0.01(5)
C(a1)	3.26(7)	2.86(8)	3.10(8)	1.00(6)	-0.10(6)	0.10(6)
C(a2)	3.46(7)	3.92(8)	2.99(7)	2.17(6)	0.07(6)	-0.10(6)

Tab. 6.37 Allen
Bindungsabstände und Bindungswinkel

C(s)-C(s1)	129.8(3) pm		
C(a)-C(a1)	129.6(2) pm	C(s1)-C(s)-C(s1')	180.0°
C(a)-C(a2)	129.3(2) pm	C(a1)-C(a)-C(a2)	179.4(2)°
Mittelwert C-C	129.5(2) pm		
C(s)-H(s)	95(8) bis 106(5) pm	C-C-H	121(1) bis 123(1)°
C(a)-H(a)	96(2) bis 100(2) pm	H-C-H	115(1) bis 116(1)°
Mittelwert C-H	98(3) pm	Mittelwert C-C-H	122(2)°
		Mittelwert H-C-H	116(2)°

6.7.2.1 Beschreibung und Diskussion

Ordnendes Element ist hier der sterische Einfluß der Molekülgeometrie.
Die Allenmoleküle sind übereinander entlang der c-Achse mit "gekreuzten" CH_2-Gruppen gestapelt (C····C-Abstand 365,0(4) pm bzw. 366,1(2) pm). Wesentliches Merkmal ist, daß dabei Gruppierungen durch Ausrichtung der CH_2-Gruppen gebildet werden, bei denen je sechs Moleküle eine quasi oktaedrische Umgebung mit der Symmetrie $\bar{3}$ für ein zentrales Molekül auf dieser speziellen Lage darstellen (Abb. 6.18). Je eine C-H-Bindung dieser "koordinierenden" Moleküle ist auf die Mitte des "Zentralmoleküls" ausgerichtet, bzw. in die sterische Lücke eingepaßt (H···C-Abstand 287(6) pm bzw. 295(1) pm; C····C 383,2(1) pm), während die CH-Bindung des Zentralmoleküls wiederum auf die Mitte der koordinierenden Moleküle weisen kann. Damit ergeben sich für das Zentralmolekül auch sechs isoenergetische Möglichkeiten der Ausrichtung bzw. Stellung und Umgebung. Für die Wasserstofflagen zeigt sich dies in einem Disorder mit je 12 Disorderlagen an jedem Molekülende. (Nur Sätze von je zwei unabhängigen Wasserstofflagen mit der Besetzung G = 1/3 konnten mit freien Parametern verfeinert werden, die damit jeweils gemittelten Lagen der Hälfte der Disorderpositionen entsprechen. Für ein weitergehendes "atom splitting" mit G = 1/6 waren die resultierenden H-H-Abstände von 30 bis 40 pm zwischen den einzelnen Disorderlagen für eine Matrixverfeinerung wohl zu gering.)

Die "Oktaedergruppierungen" sind entlang der c-Achse zu Säulen gestapelt. Benachbarte Säulen sind um c/3 gegeneinander versetzt; die C-H-Bindungen weisen ebenfalls auf die Mitten benachbarter Moleküle (H···C-Abstand 295(2)

pm; C····C 378,2(2) pm). Die intermolekularen Abstände entsprechen demnach gerade eben der Summe der VAN DER WAALS-Radien. C-H···π-Wechselwirkungen sollten demnach nur von untergeordneter Bedeutung sein.

Wie bei anderen Kristallstrukturen von linearen, parallel ausgerichteten Molekülen (WUSSOW, 1980; zit. Lit.) sind auch Schichten beschreibbar, die hier in den Netzebenen $1\,\bar{5}\,0$, $4\,1\,0$, $5\,\bar{4}\,0$ mit einem Abstand von 325,4 pm verlaufen.

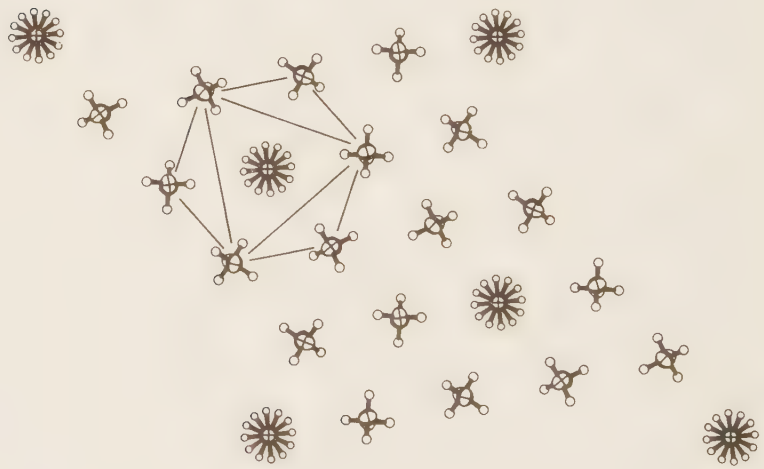


Abb. 6.18: Die Kristallstruktur von Allen: Blick parallel zur hexagonalen c-Achse auf die Elementarzelle (mit den 21 darin enthaltenen Molekülen). Hilfsweise sind die oktaedrische Umgebung eines der Moleküle in spezieller Lage mit der Symmetrie $\bar{3}$ und das daraus resultierende sechsfach Disorder der Wasserstoffatome eingezeichnet.

6.7.3 DIE STRUKTUR VON CSSe und CSe_2

Eine gaschromatographisch gereinigte Probe von CSSe wurde für die Untersuchungen von Prof. Dr. H. WERNER, Universität Würzburg, zur Verfügung gestellt. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.
Kohlenstoffdiselenid wurde aus Methylenchlorid und Selen (BRAUER, 1981; zit. Lit.) bei 520°C dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.
Die Einkristallzucht erfolgte jeweils mittels fokussierter Strahlung (BRODALLA und MOOTZ, 1981; siehe Kap. 2.2 und 3.4) direkt auf dem Diffraktometer.
Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Verfeinerung der Struktur sind in Tabelle 6.39 wiedergegeben. Die ermittelten Atomparameter sind in Tabelle 6.39 gelistet (im Vergleich zu den Atomkoordinaten von CS_2; POWELL und DOLLING, 1982).

Tab. 6.38 CSSe und CSe_2
Kristallographie, Diffraktometrie, Verfeinerung

Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Cmca	
Meßtemperatur	- 132°C	75°C
Elementarzelle	a = 654.7(1) pm	a = 647.5(2) pm
	b = 573.6(2) pm	b = 594.3(2) pm
	c = 886.1(3) pm	c = 886.1(4) pm
Dichte (ber.) ; Z	2.46 mg/mm³ ; 4	3.18 mg/mm³ ; 4
$2\theta_{max}$	60°	60°
Reflexe beob. / ges.	216 / 242	216 / 273
variierte Parameter	11	11
Bewichtung c	0.015	0.015
R-Werte R / R'	0.030 / 0.030	0.028 / 0.039
R_w / R'_w	0.035 / 0.035	0.032 / 0.033

Tab. 6.39 CSSe und CSe_2 (im Vergleich zu CS_2)
Atomkoordinaten und thermische Parameter

	Atom	x	y	z	
	C	0	0	0	
CS_2:	S	0	0.1988	0.1177	(-123°C)
CSSe:	S/Se	0	0.2093(1)	0.1213(1)	(-132°C)
CSe_2:	Se	0	0.2157(1)	0.1234(1)	(-75°C)

	Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{23}
CSSe:	C	1.85(15)	3.11(20)	3.99(17)	0.99(16)
	S/Se	3.30(3)	2.77(3)	3.58(3)	-0.26(2)
	C	2.86(24)	2.94(22)	3.61(23)	0.67(18)
CSe_2:	Se	4.63(3)	3.85(3)	4.65(3)	-0.51(2)

6.7.3.1 Beschreibung und Diskussion

Die Kristallstrukturen von CSe_2, CSSe und CS_2 (BAENZINGER und DUAX, 1968, POWELL und DOLLING, 1982) sind isotyp: Die Moleküle sind in Schichten mit x = 0 und 1/2 gewinkelt (fast orthogonal) zueinander angeordnet. Die Molekülachsen weisen jeweils auf die Enden der nächsten Moleküle innerhalb der Schicht (Abb. 6.19).

In die weitere Diskussion ist die Kristallstruktur des Schwefelkohlenstoffs einbezogen. Für die vergleichenden Betrachtungen werden für CS_2 die neueren Resultate benutzt, die mittels einer Neutronen-Pulverprofil-Verfeinerungstechnik (POWELL und DOLLING, 1982) gewonnen wurden und die gegenüber den älteren Ergebnissen aus röntgenographischen Einkristalluntersuchungen mittels Proportionalzählrohr und

modifizierter WEISSENBERG-Apparatur (BAENZINGER und DUAX, 1968) eine größere Genauigkeit besitzen sollten.
Ein Vergleich der Zellkonstanten ist in der Tabelle 6.34 - im Zusammenhang mit den CO_2-isosteren Verbindungen allgemein - enthalten. In der Tabelle 6.40 sind die intra- und intermolekularen Abstände und Winkel dargestellt.

Die Kristallstruktur von CSSe zeigt eine statistische Fehlordnung der S/Se-Atomlagen. Die geringen Unterschiede in den Eigenschaften der homologen Elemente machen dies verständlich. Der C=S/Se-Bindungsabstand entspricht mit 161,2(1) pm weitgehend dem Mittelwert einer C=S- und C=Se-Bindung (160,8 pm, ohne Extrapolation auf gleiche Meßtemperatur).

Abb. 6.19: Eine Schicht der Moleküle in der b-c-Ebene der Elementarzelle der Kristallstruktur von CSe_2 (bzw. CSSe, CS_2) als Kalottenmodell.

Tab. 6.40 CSe_2, CSSe und CS_2
Bindungslängen (pm), intermolekulare Geometrien

	CSe_2	CSSe	CS_2		
Meßtemperatur	198 K	141 K	150 K	77 K	5 K
C=X	168.5	161.2	152.9	154.2	154.6
X····X (a)	372.3	366.4	364.9	360.4	358.8
X····X (b)	402.5	396.8	395.0	396.1	396.4
X····X (c)	404.0	394.4	387.1	386.5	386.1
X····X (d)	405.1	399.0	397.1	391.6	389.2
C=X····X'	176.59°	176.66°	176.94°	174.99°	174.36°
X····X'=C	77.52°	80.33°	83.36°	88.81°	90.74°

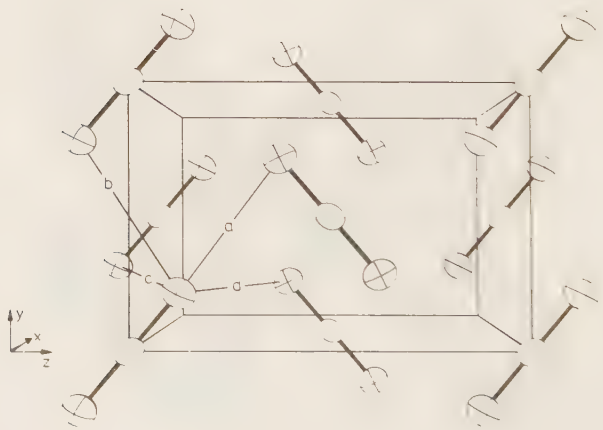


Abb. 6.20: Die vier kürzesten intermolekularen Abstände zwischen Chalkogenatomen innerhalb und zwischen den Schichten in der Kristallstruktur von CS_2, CSSe und CSe_2 (siehe auch Tab. 6.40).

Die Zellkonstanten a und b nehmen von CS_2 über CSSe nach CSe_2 im zu erwartenden Maß (größere Atomradien und Bindungsabstände) zu, während die c-Achse sogar kleiner wird. Letzteres zeigt eine stärker werdende intermolekulare Wechselwirkung der fast orthogonal zueinanderstehenden Moleküle innerhalb der Schichten mit x = 0 und 1/2 an. Der Winkel zwischen der Molekülachse und der b-Achse beträgt bei CS_2 43,1°, CSSe 41,8° und CS_2 40,4°. Die Temperaturabhängigkeit der Zellkonstanten ist relativ stark anisotrop. Ein exakter Vergleich ist daher nur bei jeweils genau gleicher Temperatur möglich.

Am Beispiel des CS_2 zeigt sich mit abnehmender Temperatur die Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkung darin, daß der intermolekulare Abstand, über den diese Wechselwirkung zum Ausdruck kommt (a in Abb. 6.20) mit fallender Temperatur abnimmt, während der Kovalenzbindungsabstand zunimmt und der Winkel, den die Moleküle untereinander bilden, in Richtung 90° steigt. In der Tabelle 6.40 sind die intermolekularen Abstände und Winkel der drei Molekülarten sowie die Kovalenzbindungsabstände, bei CS_2 auch deren Temperaturabhängigkeit, gelistet. Die zugehörigen intermolekularen Abstände werden in Abb. 6.20 gezeigt.

Die relativ kurzen intermolekularen Abstände (Rubrik a in Tab. 6.40) zwischen jeweils annähernd orthogonal zueinander stehenden Molekülen in den Schichten zeigen eine gerichtete "bindende" Wechselwirkung an, etwa von der Art einer Charge-Transfer-Wechselwirkung unter gegenseitiger Polarisierung der Moleküle. Die anderen, größeren Abstände in (b) und zwischen (c, d) den Schichten sind demnach eher auf reine VAN DER WAALS-Kontakte zurückzuführen. Dabei sind die Abstände zwischen parallelen Molekülen (b, c) praktisch nicht temperaturabhängig, während sich die zwischen orthogonal zueinander stehenden Molekülen (a, d) aufgrund der genannten Ausrichtung ändern.

Diese Unterscheidung der intermolekularen Abstände in "bindende" Wechselwirkungen und "reine" VAN DER WAALS-Kontakte ist bei CSe_2 besonders deutlich. Mit dem kurzen Abstand (372,3 pm) könnte auch eine sterisch günstige Voraussetzung für eine Polymerisation innerhalb der genannten Schichten vorliegen: Bei Erhitzung von CSe_2 auf 150°C im geschlossenen Rohr wurde eine "schwarze, feste Masse" beobachtet, in der ein Polymerisationsprodukt vermutet wird (GRIMM und METZGER, 1936). Ein solches Produkt trat hier auch in Proben auf, die längere Zeit (einige Wochen) bei Raumtemperatur lagerten. Es erwies sich jedoch als röntgenamorph. Druckexperimente an Einkristallen von CSe_2 könnten weiteren Aufschluß liefern, ob eine gezielte Polymerisationsreaktion zu einem kristallinen Festkörper möglich ist, bei dem auch interessante physikalische Eigenschaften zu erwarten sein sollten.

Die intermolekularen Abstände zwischen den linearen Molekülen (CS_2 bis CSe_2), die nicht auf besondere Bindungskräfte zurückzuführen sind, sind auch sterisch weitestgehend unbeeinflußt. Bei den bisher zur Ermittlung von VAN DER WAALS-Radien zugrunde gelegten Systemen konnten weder besondere Wechselwirkungen noch sterische Einflüsse sicher ausgeschlossen werden. Somit liegt hier ein Modellsystem vor, aus dem neue und wahrscheinlich bessere Werte für die VAN DER WAALS-Radien von Schwefel und Selen entnommen werden können. Diese ergeben sich aus Mittelwerten der in den jeweiligen Kristallstrukturen als VAN DER WAALS-Kontakte identifizierten Abstände wie folgt: Schwefel 195 pm (bei 5 K), 197 pm (bei 150 K); Selen 202 pm (bei 198 K). Der VAN DER WAALS-Radius des Selens von 200 pm (PAULING, 1960) ist damit im wesentlichen bestätigt. Für Schwefel muß jedoch ein größerer Wert gelten als bisher mit 184 pm (siehe Kap. 5.2) angenommen wurde:

Der VAN DER WAALS-Radius des Schwefels beträgt **195 pm.**

Die Zahlenwerte für VAN DER WAALS-Radien sind als Grenzwertkriterien bedeutsam. Ist in einer Kristallstruktur der Abstand zweier Atome deutlich kleiner als die Summe ihrer VAN DER WAALS-Radien, so ist dafür eine Erklärung gefordert. Wird aber bereits ein zu kleiner Wert als VAN DER WAALS-Radius angenommen, bleiben bestimmte intermolekulare Wechselwirkungen unberücksichtigt.

Bei nachträglicher Überprüfung von Ergebnissen aus Kristallstrukturanalysen wurden in letzter Zeit wiederholt kürzeste nicht bindende intermolekulare Abstände aufgezeigt, die signifikant kleiner sind als die Summe der zugehörigen VAN DER WAALS-Radien. Als eine mögliche Ursache wird hierfür eine abgeplattete bzw. eine nicht kugelförmige Gestalt der Atome als "polar flattening" (NYBURG, 1979; zit. Lit.) diskutiert. Derartige Effekte mögen sicherlich zu dem Befund beitragen, doch zeigen bereits die physikalischen Daten von Elementen wie z.B. Schwefel, Brom, Jod, daß hier auch andere als nur reine VAN DER WAALS-Kontakte wie zwischen den Atomen der Edelgase auftreten müssen. Derzeit ist eine sehr große Zahl von Kristallstrukturen bis ins Detail untersucht - wesentlich mehr und genauere Daten liegen mittlerweile vor, als sie den ersten Berechnungen der VAN DER WAALS-Radien durch PAULING zugrundegelegt werden konnten. Diese sollten für neue und ergänzende Untersuchungen zu den VAN DER WAALS-Radien genutzt werden. Dabei wäre es wichtig, die intermolekularen Wechselwirkungen in den einzelnen Kristallstrukturen durch spektroskopische Methoden zu überprüfen und zu klassifizieren.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden quasibinäre Systeme mit Schwefelwasserstoff im Hinblick auf Art und Vielfalt der auftretenden Phasen untersucht. Durch Bestimmung der Kristallstrukturen von Verbindungsphasen und Randkomponenten dieser Systeme konnten Wechselwirkungen, die Schwefelwasserstoff zu anderen Molekülen ausbildet, aufgeklärt werden. Die Ergebnisse ermöglichen allgemeine Schlußfolgerungen auf Arten intermolekularer Wechselwirkung unter Beteiligung von Schwefelatomen.

Apparative Entwicklungen waren erforderlich, um die Handhabung und Charakterisierung kondensierter Gase und anderer tiefschmelzender Verbindungen durch Reaktionssteuerung und physikalisch chemische Messungen zu ermöglichen. Neben speziellen Verfahren zur Meßprobenpräparation mußten Anlagen zur Differenz-Thermoanalyse entwickelt werden, die bei einfacher Handhabung für Messungen mit flüssigem Stickstoff als Kältequelle bis -196°C geeignet sind und druckfeste Probengefäße zulassen. Zur Verbesserung der Probenhomogenisierung und der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wurde die Anwendung von piezokeramischen Leistungs-Ultraschallwandlern bei DTA-Messungen konzipiert. Um die für Strukturaufklärungen notwendigen Einkristalle erhalten zu können, wurde ein neues Verfahren, "Einkristallzucht mittels fokussierter Strahlung", entwickelt, und Anlagen für dessen Anwendung in situ, d.h. direkt auf einem Diffraktometer, wurden konstruiert. Diese Apparaturen und Verfahren haben sich bereits bei einer Vielzahl von Problemstellungen - auch in anderen Arbeitskreisen - im praktischen Einsatz bewährt.

Bei den Untersuchungen der Phasenbeziehungen erwiesen sich eine Reihe von Angaben aus früheren Untersuchungen, die z.T. als gesicherte Erkenntnisse angesehen wurden, als nicht zutreffend, und einige bisher widersprüchliche Aussagen

konnten geklärt werden. Schwefelwasserstoff zeigte Ähnlichkeit mit wenig polaren organischen Lösungsmitteln, bis auf die protischen Eigenschaften eher mit einem Ether als mit einem Alkohol. Die Wirkungsprinzipien einiger großtechnischer Verfahren zur reversiblen und weitgehend selektiven Absorption von Schwefelwasserstoff aus Gasen konnten durch die Systemuntersuchungen aufgeklärt und die Verfahren danach klassifiziert werden. Durch die Aufstellung der Phasendiagramme konnte (neben der einfach eutektischen Natur von mehreren Systemen und der Nichtmischbarkeit von Systemkomponenten) eine Vielzahl größtenteils neuer intermediärer fester Verbindungsphasen nachgewiesen und der jeweilige Existenzbereich gesichert werden. Als Beispiele sollen die als kristalline Phasen erhaltenen (komplexen) Thiosäuren $B(SH)_3$, $H[B(SH)_4]$, $H[AlCl_3SH]$, $H_3[AlCl_3(SH)_3]$, H_3PS_4, $H_4P_2S_7$ hervorgehoben werden, für die damit auch die Voraussetzungen für eine weitere Charakterisierung vorliegen.

Aus den Kristallstrukturanalysen von Randkomponenten und intermediären Phasen ergaben sich insbesondere neue Aspekte zur Beurteilung intermolekularer Wechselwirkungen. In Festkörpern sind Wasserstoffbrücken mit Schwefelatomen in Akzeptorfunktion nur dann existent und strukturprägend, wenn dazu "aktivierte" Schwefelatome erhöhter Elektronendichte (anionisch oder mit negativer Partialladung durch Mesomerie) vorliegen. Zwischen Schwefelatomen können andere Wechselwirkungen (z.B. vom Charge-Transfer-Typ) auftreten und gegenüber Wasserstoffbrückenbindung dominieren und dabei andere Geometrien erzwingen. Die Berücksichtigung von derartigen zwischenmolekularen Kräften führt für den VAN DER WAALS-Radius des Schwefelatoms zu einem neuen Wert von 195 pm (statt bisher 185 pm).

Nicht zuletzt sind die vorliegenden Ergebnisse geeignet, aus ihnen zahlreiche und vielfältige Zielsetzungen für weiterführende und ergänzende Untersuchungen anderer Systeme zu gewinnen.

8. LITERATURVERZEICHNIS

ABRAHAMS, S.C., COLLIN, R.L., LIBSCOMB, W.N. und REED, T.B. (1950)
Further Techniques in Single-Crystal X-Ray Diffraction Studies at Low Temperatures
Rev. Sci. Instrum. 21, 396

ADRIAN, H.W.W. und FEIL, D. (1969)
The Structure of NH_4F as Determined by Neutron and X-Ray Diffraction
Acta Cryst. A25, 438

ALLRED, A.L. und ROCHOW, E.G. (1958)
A Scale of Electronegativity based on Electrostatic Force
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264

ANDREETTI, G.D., DOMIANO, P., GASPARRI, G.F., NARDELLI, M. und SGARABOTTO, P. (1970)
Hydrogen Bonding in Thiosemicarbazide
Acta Cryst. B26, 1005

ANGERMUND, K. (1983)
Zur Existenz HCl-reicher fester Phasen in den quasibinären Systemen Pyridin-HCl, $(CH_3)_3N$-HCl und $(CH_3)_4NCl$-HCl
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf

BAENZIGER, N.C. und DUAX, W.L. (1968)
Crystal Structure and Molecular Motion of Solid Carbon Disulfide
J. Chem. Phys. 48, 2974

BAUD, M.E. (1904)
Sur quelqes combinaisons du chlorure et du fluorure d'aluminium
Ann. Chim. Phys. 81, 30

BAUME, G. und GEORGITSES, N. (1914)
Recherches quantitatives sur les systèmes très volatils: Courbes de fusibilité des systèmes formés par l'acide sulfhydrique, l'etane et l'acide propionique avec l'acide chlorhydrique
J. Chim. Phys. 12, 369

BAUME, G. und PERROT, F.-L. (1914)
Courbes de fusibilité des mélanges gazeux: Systèms formés pur l'anhydride carbonique et l'acide sulfhydrique avec l'alcool methylique et l'oxide de methyl
J. Chim. Phys. 12, 225

BERKOWITZ, J. und CHUPKA, W.A. (1964)
Vaporization Processes Involving Sulphur
J. Chem. Phys. 40, 287

BILTZ, W. und BRÄUTIGAM, M. (1927)
Beiträge zur systematischen Verwandschaftslehre XXXVIII: Über Thiohydrate des Schwefelkohlenstoffs
Z. anorg. allg. Chem. 162, 49

BILTZ, W. und KEUNECKE, E. (1925)
Beiträge zur systematischen Verwandschaftslehre XXXI: Thiohydrate
Z. anorg. allg. Chem. 147, 171

BLANKENSHIP, F. und CLAMPITT, B. (1950)
Association in the dimethylformamid-water system
Pr. Oklahoma Acad. 31, 106

BOESE, R. und OSSWALD, W. (1983)
persönliche Mitteilungen, Universität Essen

BOUIX, J. und HILLEL, R. (1973)
Etude des dérivés sulfohydroxylés des halogénures de bore et des cycles derivés du borsulfol
I. Synthèses et mécanismes réactionnels
Canad. J. Chem. 51, 292

BRAUER, G. (1981)
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Auflage
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

BRIEGLEB, G. (1961)
Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg

BRODALLA, D., HOLLENBERG, D. und KNIEP, R. (1978)
Chemische Wärmespeicherpumpe
Naturw. 65, 385

BRODALLA, D. und MOOTZ, D. (1981)
Einkristallzucht mittels fokussierter Strahlung
KSAM-Tagung, Arbeitskreis "Kristallstrukturen von Molekülverbindungen" der Fachgruppe "Analytische Chemie" der GDCh, München

BRODALLA, D. und MOOTZ, D. (1981)
Triethanolamin: Dimerisierung über einen Wasserstoffbrücken-Sechsring
Angew. Chem. 93, 824

BRODALLA, D. und MOOTZ, D. (1983)
Zur Kenntnis der Thioborsäuren
Phasenbeziehungen und kristallographische Untersuchungen
in Vorbereitung

BRODALLA, D. und MOOTZ, D. (1983)
Kristallstrukturen CO_2-isosterer Verbindungen
in Vorbereitung

BRODALLA, D. und MOOTZ, D. (1983)
Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen in Systemen mit Schwefelwasserstoff: Die Kristallstruktur von Thiophenol
in Vorbereitung

BRODALLA, D. und MOOTZ, D. (1983)
Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen in Systemen mit Schwefelwasserstoff: Ethanolamine
in Vorbereitung

BURRUS, C.A. und GORDY, W. (1953)
One-to-two-millimeter-wave spectroscopy:
II. Hydrogen sulfide
Phys. Rev. 92, 274

COTTON, J.D. und WADDINGTON, T.C. (1966)
Liquid Hydrogen Sulphide as an Ionising Solvent
Part I: Base Analogues and their Neutralisation with Hydrogen Halides
J. Chem. Soc. A, 786

CRAMPTON, M.R. (1974)
Acidity and hydrogen-bonding
in: The chemistry of the thiol group
Edited by S. PATAI, John Wiley & Sons

CRIPPS, H.N. und KIEFER, E.F. (1962)
Allene
Org. Synth. 42, 22

CSIMADIA, I.G. (1974)
General and theoretical aspects of the thiol group
in: The chemistry of the thiol group
Edited by S. PATAI, John Wiley & Sons

McCULLOUGH, J.D. (1964)
The Crystal Structure of Tetramethylammonium Perchlorate
Acta Cryst. 17, 1067

DEMARCQ, M.C. (1981)
Redox Dissoziation of Melted Tetraphosphorus Decasulfide
Phosphorus and Sulfur 11, 65

VON DOHLEN, W.C. und CARPENTER, G.B. (1955)
The Crystal Structure of Isocyanic Acid
Acta Cryst. 8, 646

EDWARDS, J.G., WIEDEMEIER, H. und GILLES, P.W. (1966)
High Molecular Weight Boron Sulfides III. A Mass Spectrometric Study of Vaporization and Decomposition of Metathioboric Acid
J. Am. Chem. Soc. 88, 2935

ELERMAN, Y., FUESS, H. und JOSWIG, W. (1982)
Hydrogen Bonding in Magnesium Thiosulphate Hexahydrate $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$. A Neutron Diffraction Study
Acta Cryst. B38, 1799

FORBES, C.E. und HOLM, R.H. (1970)
Dithiotropolonates. II. The Synthesis and Properties of Dithiotropolone and its Metal(II)Complexes
J. Am. Chem. Soc. 92, 2297

GATES, A.S. und EDWARDS, J.G. (1977)
Preparation and Properties of $H_2B_2S_5$ and its Decomposition Products
Inorg. Chem. 16, 2248

GATTOW, G. und KREBS, B. (1963)
Das Kohlenstoffsulfid-di-(hydrogensulfid) $SC(SH)_2$ und das System H_2S-CS_2: 1. Darstellung und physikalische Eigenschaften des $SC(SH)_2$
Z. anorg. allg. Chem. 321, 143

GATTOW, G. und KREBS, B. (1963)
Das Kohlenstoff-di-(hydrogensulfid) $SC(SH)_2$ und das System H_2S-CS_2: 5. Thermochemie des Systems H_2S-CS_2
Z. anorg. allg. Chem. 325, 15

GATTOW, G. und KREBS, B. (1965)
Das Kohlenstoff-di-(hydrogensulfid) $SC(SH)_2$ und das System H_2S-CS_2: 6. Die Kristallstruktur der Trithiokohlensäure bei -100°C
Z. anorg. allg. Chem. 340, 294

GERMANN, A.F.O. und BOOTH, H.S. (1926)
Thermal Analysis of the System Boron Trifluoride - Hydrogen Sulfide
J. Phys. Chem. 30, 369

GMELIN (1953)
Handbuch der anorganischen Chemie
8. Auflage, Schwefel, Teil B1
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße

GMELIN, E. (1980)
persönliche Mitteilungen, MAX-PLANCK-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

GREENE, F.T. und GILLES, P.W. (1962)
High Molecular Weight Boron Sulfide: II Identification, Relativ Intensities, Appearance Potentials and Origins of the Ions
J. Am. Chem. Soc. 86, 3964

GRIMM, G. und METZGER, H. (1936)
Über Darstellung und Eigenschaften des Selenkohlenstoffs
Ber. d. dtsch. chem. Gesellsch. 69B, 1356

GURU ROW, T.N. und PARTHASARATHY, R. (1981)
Directional References of Nonbonded Atomic Contacts with Divalent Sulfur in Terms of its Orbital Orientations. 2. S····S Interactions and Nonspherical Shape of Sulfur in Crystals
J. Am. Chem. Soc. 103, 477

HAAS, A. (1965)
Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen
Angew. Chem. 77, 1066

HAGENMULLER, P. und CHOPIN, F. (1962)
Sur le système bore-soufre
C. R. Acad. Sci. 255, 2259

HAMILTON, W.C., FREY, M., GOLIC, L., JÖNSSON, P.-G., KOETZLE, T.K., KVICK, A., LEHMANN, M., und VERBIST, J.J. (1972)
Stereoscopic atlas of amino acid structures
Mater. Res. Bull. 7(11), 1225

HARADA, J. und KITAMURA, N. (1964)
Structure and Phase Transition of Solid Hydrogen Sulphide
J. Phys. Soc. Japan 19, 328

HARDY, A.D.U., McKENDRICK, J.J., McNICOL, D.D. und WILSON, D.R. (1979)
A Synthetic and Structural Investigation of the Role of Hydrogen Bonding in Clathrate Formation
J. Chem. Soc. Perkin II, 729

HASSEL, O. (1970)
Strukturelle Aspekte der interatomaren Charge-Tranfer-Bindung (Nobel-Vortrag)
Angew. Chem. 82, 821

VAN DER HELM, D., LESSOR, A.E. und MERRIT, L.L. (1962)
The Crystal Structure of Rhodanine, $C_3H_3ONS_2$
Acta Cryst. 15, 1227

HENKEL, G. und KREBS, B. (1979)
S-H···S-Wasserstoffbrückenbindung in Festkörpern: Strukturchemische Untersuchungen an H_2CS_3 und am System H_2S-SR^-
Z. Kristallogr. 149, 98

HERRMAN, K. und ILGE, W. (1929)
III. Röntgenographische Strukturuntersuchung von Tetramethylammoniumperchlorat und Tetramethylammonium-permanganat
Z. Kristallogr. 71, 47

HO, W.C. und MAK, T.C.W. (1982)
Refinement of the Crystal Structure of Hydrochinone-Hydrogen Sulfide Clathrate
Z. Kristallogr. 161, 87

HUFFMAN, J.C., STREIB, W.E. und MUELLER, J.M. (1973)
Low Temperature Techniques and Equipment for Single Crystal Studies
ACA Meeting Abstr. Ser. 2, 1, 156

JAKOBS, H. und ERTEN, C. (1981)
Über Kaliumhydrogensulfid, KHS
Z. anorg. allg. Chem. 473, 125

JEFFREY, G.A. und McMULLAN, R.K. (1967)
The Clathrate Hydrates
Prog. Inorg. Chem. 8, 43

JOHNSON, P.L. und PAUL, I.C. (1970)
Crystal and Molecular Structure of Dicyclopentamethylene-thiuram Monosulphide [Thio-bis-N,N-(thiocarbonylpiperidine)]
J. Chem. Soc. (B), 1296

JOSIEN, M.L., DIZABO, P. und SAUMAGNE, P. (1957)
Determination par spectroscopic ir de liaisons hydrogene interessant le vibrateur SH
I. Le benzênethiol
Bull. Soc. Chim. France, 423

KARLE, J. und HAUPTMANN, H. (1956)
A theorie of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space groups 1P222, 2P222, $3P_12$, 3P2
Acta Cryst. 9, 635

KITAIGORODSKII, A.I. (1970)
General view on molecular packing
Advan. Struct. Res. Diffr. Methods 3, 173

KREBS, B., HENKEL, G., DINGLINGER, H.-J. und STEHMEIER, G. (1980)
Neubestimmung der Kristallstruktur von Trithiokohlensäure α-H_2CS_3 bei 140 K
Z. Kristallogr. 153, 285

KREBS, B. und HENKEL, G. (1981)
Untersuchungen über S-H···S-Wasserstoffbrücken. Die Kristallstruktur der Diphenyldithiophosphinsäure bei 140 und 293 K
Z. anorg. allg. Chem. 475, 143

KREBS, B. (1983)
Thio- und Selenoverbindungen von Hauptgruppenelementen - neue anorganische Oligomere und Polymere
Angew. Chem. 95, 113

KREUGER, A. (1955)
A Weissenberg Camera for Use at Constant Temperatures between about -150°C and 300°C
Acta Cryst. 8, 348

LEVY, H.A. und PETERSON, S.W. (1952)
Neutron Diffraction Determination of the Crystal Structure of Ammonium Bromide in Four Phases
J. Am. Chem. Soc. 75, 1536

LOWDER, J.E., KENNEDY, L.A. und SULZMAN, U.G.P. (1970)
Spectroscopic studies of hydrogen bonding in hydrogen sulfide
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 10, 17

LUMBROSO, H. und BERTIN, D.M. (1970)
Moments electriques et conformation des molecules: VIII. Methoxy-2 et methylthio-2 pyridines, imidates, tetramethyl-uree et thiouree, N-methyl-2 piperidone et pyridones
Bull. Soc. Chim. France 5, 1728

MANOJLOVIC-MUIR, L. (1975)
A Neutron Diffraction Study of Barium Thiosulphate Monohydrate $BaS_2O_3 \cdot H_2O$
Acta Cryst. B31, 135

MARTIN, D.R. (1945)
Coordination Compounds of Boron Trichlorid: II. Systems with Sulfur Dioxide and Hydrogen Sulfide
J. Am. Chem. Soc. 67, 1088

MEUTHEN, B. und VON STACKELBERG, M. (1960)
Die Kristallstruktur des Phenolhydrates
Z. Elektrochem. 64, 387

MOOTZ, D. und GOLDMANN, J. (1969)
Die Kristallstruktur von Diammonium-amidothiophosphat
Acta Cryst. B25, 1256

MOOTZ, D. und WUSSOW, H.G. (1981)
Crystal structures of pyridine and pyridine trihydrate
J. Chem. Phys. 75(3), 1517

MOROSIN, B. (1970)
The wurtzite z-parameter and linear compressibilities for NH_4F
Acta Cryst. B26, 1635

MULLIKEN, R.S. und PERSSON, W.B. (1969)
Molecular complexes
Wiley Intersci., Sidney-Toronto-New York-London

NIKITIN, B.A. (1940)
The chemistry of "inert" gases; compound of xenon with phenol
Compt. Rend. Acad. Sci. U.R.R.S. 29, 571

NYBURG, S.C. (1979)
'Polar Flattening': Non-Spherical Effective Shapes of Atoms in Crystals
Acta Cryst. A35, 641

PALIN, D.E. und POWELL, H.M. (1947)
Structure of molecular compounds III: Crystal structure of addition compllexes of hydroquinone with certain volatile compounds
J. Chem. Soc., 208

PANDRAUD, H.G. (1967)
Structure cristalline du phenol
Bull. Soc. Chim. France 6, 1988

PATAI, S. (1947)
The chemistry of the thiol group
Edited by S. PATAI, John Wiley & Sons

PAUL, I.C. (1974)
Structural chemistry of the thiol group
in: The chemistry of the thiol group
Edited by S. PATAI, John Wiley & Sons

PAULING, L. (1960)
Nature of the Chemical Bond
3rd. ed., Cornell University Press, Ithaca, New York

PEACOCK, C.J. und NICKLESS (1969)
Dissociation constants of some phosphorus(V)-acids
Z. Naturforsch. A24, 245

POWELL, B.M. und DOLLING, G. (1982)
Structure of Solid Carbon Disulphide between 5 and 150 K
Acta Cryst. B38, 28

PREISINGER, A., MEREITER, K. und MIKENDA, W. (1983)
Kristallstrukturen und Schwingungsspektren am Beispiel
von H-Brücken des Typs S···H_2O
23. Diskussionstagung der AGKr, Tübingen

QUAM, G.N. (1925)
A Study of Reactions in Liquid Hydrogen Sulfide
J. Am. Soc. 47, 103

RALSTON, A.W. und WILKINSON, J.A. (1928)
Reactions in Liquid Hydrogen Sulfide III. Thiohydrolysis
of Chlorides
J. Am. Soc. 50, 258

RANKE, G. (1973)
Die Vorteile der Rectisolwäsche bei der selektiven
H_2S-Entfernung aus Gasgemischen
LINDE, Ber. aus Techn. und Naturw. 33, 6

RENAUD, M. und FOURME, R. (1966)
Technique for Growing Single Crystals of Organic Liquids on a Goniometer Head
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 89, 243

RUDMAN, R. (1966)
Low Temperatur Phase Transition in Molecular Crystals
Thesis - Polytechnic Institute of Brooklyn

SABIN, J.R. (1971)
Hydrogen Bonds Involving Sulfur;
II The Hydrogen Sulfide-Hydrosulfide Complex
J. Chem. Phys. 54, 4675

SAENGER, W. (1979)
Circular hydrogen bonds
Nature 279, 343

SANDOR, E. und OGUNADE, S.O. (1969)
Structure and Phase Transition in Solid Hydrogen and Deuterium Sulphides
Nature 224, 905

SAYRE, D. (1952)
The squaring method: e new method for phase determination
Acta Cryst. 5, 60

SCHAEFER, A. (1981)
persönliche Mitteilungen, Universität Düsseldorf

SCHEFLAN, L. und McCROSKY, C.R. (1932)
A Phase Study of the System Ammonia-Hydrogen Sulfide
J. Am. Chem. Soc. 54, 196

SCHERINGER, C., WEHRHAHN, O.J. und VON STACKELBERG, M. (1960)
Untersuchungen zur Kristallstruktur des Phenols
Z. Elektrochem. 64, 381

SCHERINGER, C. (1963)
Die Kristallstruktur des Phenols
Z. Kristallogr. 119, 273

SCHMIDT, M. und RESCH, K. (1957)
Zur Kenntnis der wasserfreien Tetrathiophosphorsäure, Tetrathioarsensäure und Tetrathioantimonsäure
Angew. Chem. 69, 716

SCHMIDT, M. und WIEBER, M. (1963)
Zur Kenntnis einiger freier Thiosäuren des Phosphors und Arsens
Z. anorg. allg. Chem. 326, 182

SCHWARZ, W., HAUSEN, H.D., HESS, H. und MANDT, J., SCHMELZER, W., KREBS, B. (1973)
Trimere Metathioborsäure
Acta Cryst. B29, 2029

SCHWARZ, W., HAUSEN, H.D. und HESS, H. (1974)
Neubestimmung der Kristallstruktur von Tribromborsulfol
Z. Naturforsch. 29b, 596

SEQUEIRA, A. und HAMILTON, W.C. (1967)
Hydrogen Bonding in Phosphonium Iodide: A Neutron Diffraction Study
Journ. Chem. Phys. 47, 1818

SIMON, A. (1971)
Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera: Phasenumwandlungen im festen Bromwasserstoff
J. Appl. Cryst. 4, 138

SIMON, A., DEISENROTH, H.-J., WESTERBECK, E. und HILLENKÖTTER, B. (1976)
Untersuchungen zum Aufbau von Tetracäsiumoxid
Z. anorg. allg. Chem. 423, 203

SIMON, A. und PETERS, K. (1980)
Single-crystal refinement of the structure of carbon dioxide
Acta Cryst. B36(11), 2750

SINGH, A.K. und RAMASESHAN, S. (1964)
A Low-Temperature Attachment for the Weissenberg Goniometer
Proc. Indian Acad. Sci. 60A, 20

SINGH, S. und RAO, C.N.R. (1967)
Spectroscopic Studies of Self-Association Due to Hydrogen Bonding
J. Phys. Chem. 71, 1074

VON STACKELBERG, M. (1949)
Feste Gashydrate
Naturw. 36, 327

VON STACKELBERG, M. (1956)
Die Struktur der Einschlußverbindungen des Wassers (Gashydrate) und des Phenols
Recueil 75, 902

VON STACKELBERG, M., HOVERATH, A. und SCHERINGER, CH. (1958)
Die Struktur der Einschlußverbindungen des Phenols
Z. Elektrochem. 62, 123

STEELE, B.D. und BAGSTER, L.S. (1910)
Binary mixtures of some liquified gases
J. Chem. Soc. 97, 2607

STEFFEN, M. (1980)
Kristallstrukturen von Bortrifluorid sowie einfachen Trifluoroborsäuren und Oxonium-tetrafluoroboraten
Dissertation Universität Düsseldorf

STEUDEL, R. (1974)
Chemie der Nichtmetalle
Verlag de Gruyter, Berlin

STEUDEL, R. (1975)
Eigenschaften von Schwefel-Schwefel-Bindungen
Angew. Chem. 87, 683

STOCK, A. und POPPENBERG, O. (1901)
Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 399

TERRES, E. und VOLLMER, W. (1935)
The solubility of petroleum and tar constituents in liquid hydrogen sulfide
J. Petroleum 31.19, 1

THAMM, R., HECKMANN, G. und FLUCK, E. (1982)
P-Kernresonanzuntersuchungen von P_4S_9 und P_4S_{10}
Phosphorus and Sulfur 12, 319

THIELEMANN, P. (1983)
persönliche Mitteilungen, Universität Düsseldorf

THOMAS, D. und TRIDOT, G. (1964)
Etude chimique et cristallographique de l'acide thioborique
C. R. Acad. Sci. 259, 3559

VEGARD, L. (1931)
Die Struktur von festem kohlenoxysulfid (COS) bei der Temperatur von flüssiger Luft
Z. Kristallogr. 77, 411

VISSER, G.J. und VOS, A. (1964)
The length of the I-Cl bond in tetramethylammonium dichlorojodid
Acta Cryst. 17, 1336

VOS, A., OLTHOF, R., VAN BOLHUIS, F. und BOTTERWEG, R. (1965)
Refinement of the crystal structures of some phosphorus sulfides
Acta Cryst. 19, 864

WALKER, L.A., FOLTING, K. und MERRIT, L.L. (1969)
The Crystal Structure of 2-Thiohydantion, $C_3H_4ON_2S$
Acta Cryst. B25, 88

WEISS, A., PLASS, R. und WEISS, A. (1956)
Über die Kristallstruktur und Säureeigenschaften von $AlBr_3 \cdot SH_2$
Z. anorg. allg. Chem. 283, 590

WELLERT, T. (1977)
PCILO calculations on hydrogen bonded complexes. Dimers involving second row atoms
Int. J. Quantum Chem. 12, 805

WELLS, P.R. (1968)
Group Electronegativities
Prog. Phys. Org. Chem. 6, 111

WEST, C. D. (1934)
The Crystal Structure of Some Alkali Hydrosulfides and Monosulfides
Z. Kristallogr. 88, 97

WIBERG, E. und STURM, W. (1953)
Über Derivate eines Borsulfols $B_3H_3S_3$ II. Zur Kenntnis einer trimeren Metaborsäure $[B(SH)S]_3$
Z. Naturforsch. B8, 530

WIBERG, E. und STURM, W. (1955)
Die Chemie des Borsulfols $[BHS]_3$ und seiner Derivate
Angew. Chem. 67, 483

WÖHLER, F. (1827)
Pogg. Ann. 11, 146

WUSSOW, H.-G. (1980)
Kristallstrukturen tiefschmelzender Verbindungen
Dissertation, Universität Düsseldorf

ZEFIROV, Y.V. (1976)
Van der Waals Radii and Criteria of the Existence of a Hydrogen Bond in Crystals
J. Gen. Chem. U.S.S.R. 46, 2519

ZINTL, E. und LOOSEN, K. (1933)
SiS_2 an inorganic fiber with chain molecules
Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr.,
Abt. A, Strukturber. 3, 35

ZVONKOVA, Z.V., ASTAKHOVA, L.I. und GLUSKOVA, V.P. (1960)
The atomic structure of tetramethylurea
Sov. Phy. Crystallogr. 5, 526

9. ANHANG

9.1 LISTE DER BENUTZTEN EDV-PROGRAMME

E-XTL	Structure Determination System - Version of November 1976; Syntex Analytical Instruments, Cupertino, California, USA.
SHELXTL	Structure Determination System - Revision 3 1981; Nicolet XRD Corp. Cupertino, California, USA.
LAZY PULVERIX	K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe, A Program to Calculate X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns - Version of December 1977; Laboratoire de Cristallographie aux Rayon-X, Université de Genêve, Geneva, Switzerland.
ORTEP II	C. K. Johnson, a Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structur Illustration; ORNL-5138, Oak Ridge Nation Laboratory, Oak Ridge, Tennesse, USA.
SCHAKAL	E. Keller, Fortran-Programm zur graphischen Darstellung von Molekülmodellen; Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Abt. Anorganik II, Freiburg, Deutschland.

9.2 TABELLEN DER STRUKTURAMPLITUDEN

Die beobachteten und berechneten Strukturamplituden zu den Analysen der Kristallstrukturen von

Ammoniumhydrogensulfid
Tetramethylammoniumhydrogensulfid
Ethanolamin
Diethanolamin
Triethanolamin
Triethanolammoniumhydrogensulfid
Triethanolammoniumchlorid
Thiophenol
Tetramethylthioharnstoff
Metathioborsäure
$H[AlCl_3SH]$
Allen
CSSe
CSe_2

sind im
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II
der Universität Düsseldorf
archiviert.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. D. Mootz, danke ich sehr für die großzügige wissenschaftliche und persönliche Förderung, die Oberlassung des Themas sowie die zahlreichen Anregungen und Diskussionen. Meinen besonderen Dank möchte ich ihm für das Vertrauen aussprechen, das mir durch die Gewährung großer Entscheidungsfreiheit in der Bearbeitung des Themas entgegengebracht wurde.

Herrn Prof. Dr. R. Kniep möchte ich für die Hilfestellungen und Diskussionen zu den Systemuntersuchungen sowie Herrn Dr. H. Wunderlich für ebensolche zu den Kristallstrukturanalysen aufrichtig danken.

Herrn A. Schaefer gilt mein herzlicher Dank für die jederzeitige aktive Mitwirkung an den apparativen Entwicklungen.

Frau A. van Schoonderwaldt danke ich für die sorgfältige Ausführung der Fotoarbeiten, Herrn P. Roloff für aufwendige Präparationen.

Den Herren K. Angermund, U. Jakobi, J. Hocken und R. Seidel sei für die Mitarbeit bei den Experimenten und Messungen gedankt, Herrn R. Seidel insbesondere für die erfolgreichen Kämpfe mit der Plot-Software.

Allen anderen Kollegen und Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben - und sei es durch positive Einflußnahme auf das Arbeitsklima - gilt mein aufrichtiger Dank, ebenso den Studenten, die im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums durch motiviertes und gewissenhaftes Experimentieren - oft über die gestellten Aufgaben hinaus - wertvolle Beiträge lieferten.

Herrn A. Greiner, Herrn H. Teschke, deren Mitarbeitern in der Glasbläserei und den mechanischen Werkstätten möchte ich für die stetige Hilfsbereitschaft ausdrücklich danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-A. Crostack, Universität Dortmund, und seinen Mitarbeitern Herrn Dipl.-Ing. K.-F. Walder und Herrn Dipl.-Ing. Nolde verdanke ich wichtige Anleitungen zur Ultraschallanwendung.
Herrn Dr. R. Boese und Herrn W. Osswald, Universität Essen, sei für die Schaffung einer elektronischen Steuerung für die Einkristallzucht-Apparatur und die interessanten Diskussionen gedankt.

Mein Dank gilt ferner den Firmen

BAYER AG, Leverkusen
HENKEL KGaA, Düsseldorf
HOECHST AG, Frankfurt
LIESEGANG, Düsseldorf
ROSENTHAL, Lauf a.d. Pegnitz

und deren Mitarbeitern, die durch Überlassung von Produktmustern und anderen Hilfestellungen zu wesentlichen Verbesserungen und Ergänzungen der verwendeten Apparaturen beigetragen haben.

Nicht zuletzt sei Frau C. Rettberg und Frau D. Zielke, die u.a. durch entsprechende Bedienung von Tastaturen erst die vorliegende Form der Arbeit ermöglichten, besonders gedankt.

Weiterhin gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Forschungsprojektes mit Personal- und Sachmitteln.